



Titre: Production d'hydrogène en boucle chimique
Title:

Auteur: François-Xavier Chiron
Author:

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Chiron, F.-X. (2012). Production d'hydrogène en boucle chimique [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/964/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/964/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Gregory Patience
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PRODUCTION D'HYDROGÈNE EN BOUCLE CHIMIQUE

FRANÇOIS-XAVIER CHIRON

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR

(GÉNIE CHIMIQUE)

NOVEMBRE 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

PRODUCTION D'HYDROGÈNE EN BOUCLE CHIMIQUE

présentée par : CHIRON François-Xavier

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. LEGROS Robert, Ph.D., président

M. PATIENCE Gregory S., Ph. D., membre et directeur de recherche

M. DOUCET Jocelyn, Ph.D., membre

M. DE LASA Hugo Ignacio, Ph.D., membre

DÉDICACE

à ma femme et à mon fils

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à Gregory Patience, mon superviseur et mentor, qui m'a guidé à travers ce long périple qu'est le doctorat. Il m'a fait confiance, m'a appuyé et m'a soutenu durant ces trois années. Au-delà des connaissances scientifiques et techniques qu'il m'a permis d'acquérir durant ce projet, il m'a donné l'occasion extraordinaire d'enseigner et de travailler sur d'autres projets très enrichissants. Merci aussi pour sa gentillesse, son amitié et ses conseils avisés.

Je suis aussi extrêmement redevable à messieurs Patrice Perreault et Ali Shekari pour leurs précieux conseils, leur aide dans le laboratoire et pour nos discussions techniques (ou non).

Merci à Steve Smith et William Fullerton de l'entreprise BP qui m'ont appris beaucoup sur la catalyse et sur les réacteurs industriels. Ce sont eux les premiers à m'avoir encouragé à entreprendre un Ph. D.

Merci également à Sébastien Riffart de l'entreprise Total pour son soutien et son aide dans les premières phases du projet. Je remercie également M. Thierry Gauthier de l'IFP pour ses conseils avisés et pour les retours sur les expériences conduites dans les installations de l'IFP à Lyon.

Merci à Audrey, Claire, Simon, Christiane, Elizabeth, Étienne, Narjisse, Jérémie et Mélissa que j'ai encadrés durant leurs PFE pour leur aide. Merci aux autres étudiants de génie chimique à qui j'ai enseigné ou que j'ai encadrés. Ce fut une formidable expérience !

Merci aux techniciens du département et spécialement Gino, Robert, Martine et Jean ainsi qu'au personnel du département de génie chimique pour leur dévouement et leur gentillesse.

Merci à mes collègues de bureau Michel et Shant qui, au cours de nos discussions autour d'un thé ou d'un verre de vin, m'ont éclairé sur nombre de sujets scientifiques, politiques ou philosophiques. Merci aux étudiants du bureau A527 passés ou présents : Claire, Marie, Jonathan, Massimiliano, Joséanne, Nima, Mehdi, Glenn et Abas pour leur bonne humeur quotidienne. Merci aussi à tous les autres étudiants en maîtrise ou au doctorat du génie chimique pour leur gentillesse et pour les discussions de couloir souvent passionnantes et passionnées.

Je souhaiterais remercier tout particulièrement mes amis de Montréal : Greg, Émilie, Éric, Gabrielle, Christian, Assia, Stella et Shant. Ils m'ont fait sentir chez moi dans ce pays froid en apparence, mais tellement chaleureux.

Jeg skal også takke alle mine venner og kolleger fra Topsøe. Tak for hjælpen med kinetic modelling og Fortran handelling. Jeg har lært meget mere i det forløbne år end i mine år på universitetet. Tak for din støtte.

Merci à Alexandre, Axelle, Clément, Fabien, Geoffroy, Lise, Pauline, Matthieu, Olivier, Rémi C., Rémi G., Sophie, Steve et Yoann pour leur amitié fidèle et leur soutien moral, malgré les milliers de kilomètres qui nous séparent.

Merci à mes parents et à ma famille, pour leur soutien et leur amour inconditionnel. Ils m'ont encouragé tout au long de mes études et projets qui se sont éloignés de la maison vendéenne au fil du temps : Lyon puis l'Angleterre, le Québec et le Danemark.

Merci à messieurs Wolfgang Amadeus Mozart, Ludwig Van Beethoven, Gabriel Urbain Fauré, Frédéric François Chopin, Georges Bizet et Pyotr Ilyich Tchaikovsky pour leur génie musical et l'immense inspiration qu'ils m'ont donnés lors de mes phases d'écriture.

Un merci tout spécial à Valentin, pour avoir accepté que son frère ait été si loin de lui durant toutes ces années.

Le doctorat apporte énormément d'un point de vue scientifique, mais aussi humain. Ces efforts sont non sans certains sacrifices. Un immense merci à Sandrine, mon épouse, pour m'avoir encouragé lors des moments de doute (surtout vers la fin du doctorat). Elle a su me soutenir dans les phases les plus dures et être patiente alors que je la délaissai les weekends et les soirées pour mon ordinateur ou pour des expériences qui s'éternisaient au laboratoire. Ses conseils éclairés tant au point de vue de la forme que du contenu scientifique m'ont énormément aidé. Je n'aurais jamais pu passer à travers de ce doctorat sans elle.

RÉSUMÉ

La production propre d'hydrogène est un des enjeux majeurs actuels de l'industrie en raison de l'importance grandissante de ce gaz dans les secteurs chimique, pétrolier, énergétique ou des transports. En effet, l'hydrogène peut être utilisé directement dans les moteurs à combustion interne ou encore dans les piles à combustible pour produire de l'électricité. Si l'utilisation d'hydrogène est propre puisque les rejets associés sont essentiellement de l'eau, il convient de considérer l'ensemble du cycle de vie de ce gaz. Actuellement, environ 90 % de l'hydrogène produit dans le monde vient de la combustion de ressources fossiles et est donc responsable d'émissions de gaz à effet de serre. Les principaux procédés de production sont des technologies basées sur la combustion et se résument essentiellement au reformage du méthane à la vapeur, à la gazéification du charbon et à l'oxydation partielle d'hydrocarbures. Toutes ces technologies sont matures et largement utilisées dans les raffineries, dans l'industrie des engrais ou dans la chimie de type GTP (*Gas-to-Product*). Les normes environnementales de plus en plus strictes imposent aux acteurs industriels des réductions des émissions de gaz à effet de serre (de CO₂ notamment). Diverses technologies existent ou sont encore au stade de développement dans les laboratoires de recherche et sont classées en technique de capture en précombustion, postcombustion ou oxycombustion. Parmi ces techniques, la combustion en boucle chimique fait figure de favori car ce procédé sépare de façon inhérente le CO₂ des gaz diluants comme l'azote. Le concept repose sur l'utilisation de matériaux pouvant transporter l'oxygène entre deux zones réactives, typiquement deux réacteurs en lits fluidisés circulants. L'air et le combustible ne sont alors jamais en contact et c'est au porteur d'oxygène d'assurer l'apport nécessaire d'oxygène pour la réaction. Ce doctorat se concentre sur la production d'hydrogène par boucle chimique. Nous avons pour cela mis au point un montage expérimental afin de pouvoir étudier les diverses réactions mises en jeu. Classiquement, les réactions gaz-solide sont étudiées en balance thermogravimétrique. Cet outil très utile offre cependant un mauvais contact gaz-solide et a le désavantage d'être peu représentatif des procédés réels, surtout ceux conduits en lits fluidisés. C'est donc afin de s'approcher des conditions d'opérations de la boucle chimique qu'un microréacteur a été couplé à un spectromètre de masse afin de suivre au mieux l'aspect transitoire des réactions gaz-solide. Les expériences se sont concentrées sur un porteur placé dans un tube de

quartz sur lequel divers gaz réactifs étaient envoyés alternativement afin de simuler les cycles redox. Ce projet comporte un volet expérimental assez important puisqu'il a fallu mettre au point et caractériser le montage expérimental. Si le début du projet se déroulait en lit fixe, nous avons par la suite opté pour une opération en lit fluidisé afin d'éviter les gradients de température au sein du lit de particules. En effet, la fluidisation assure un bon mélange des poudres tout en offrant un bon contact gaz-solide. Ce projet de doctorat comporte deux volets :

- un volet technologique appliqué à la recherche des conditions optimales pour produire de l'hydrogène en boucle chimique et à l'étude des réactions mises en jeu
- un volet expérimental consacré à l'étude du système réactionnel.

Cette thèse de doctorat s'appuie sur trois articles qui ont été publiés dans des journaux spécialisés à comité de relecture, et un brevet.

Le premier article intitulé *Hydrogen production through chemical looping using NiO/NiAl₂O₄ as oxygen carrier*, a été publié dans le journal *Chemical Engineering Science*, en mars 2011. Cet article présente les résultats d'essais expérimentaux visant à produire de l'hydrogène à partir de méthane en utilisant l'oxyde de nickel comme porteur d'oxygène à des températures de l'ordre de 800 °C. Les tests expérimentaux ont été conduits en microréacteur opéré en lit fixe, couplé à un spectromètre de masse en ligne. Nous avons réussi à démontrer dans ce travail qu'en contrôlant l'état d'oxydation du porteur d'oxygène (NiO), il était possible de choisir entre oxydation totale et partielle du méthane. En limitant la quantité d'oxygène à environ 30% de la capacité maximale du porteur, l'oxydation était alors partielle, produisant ainsi de l'hydrogène. NiO supporté sur NiAl₂O₄ est facilement ré-oxydé dans l'air. Un nouveau procédé, visant à produire l'hydrogène via la boucle chimique, est aussi présenté dans cet article. Nous nous sommes concentrés sur l'aspect énergétique de la production de H₂. En effet, une des problématiques industrielles de la production de H₂ réside dans l'endothermicité des réactions mises en jeu. Le procédé décrit dans notre article est athermique et se sert de la chaleur dégagée pendant l'oxydation du nickel pour compenser l'endothermicité des réactions conduites dans le réacteur à combustible (oxydation du méthane par NiO et reformage à la vapeur). Le procédé décrit est capable de produire 31 kg/s d'hydrogène pour une circulation de solide de 1000 kg/s. Une étape de réaction de *water gas shift* conduite en aval peut améliorer la production d'hydrogène de 2.6 kg/s.

Dans le prolongement de cet article, un brevet conjointement détenu avec l'entreprise Total a été déposé (brevet FR 2956656 / WO 2011104648 / publié le 28 août 2011). L'invention est basée sur un procédé en boucle chimique conduit en mode batch, se servant des divers états d'oxydation d'un porteur d'oxygène afin de conduire plusieurs réactions dont : une oxydation exothermique du porteur, une étape de combustion avec production de CO_2 et une étape de reformage à la vapeur. Le porteur d'oxygène est aussi utilisé comme porteur d'énergie. L'invention se distingue des technologies existantes par la division de la phase de réduction du porteur en deux étapes (combustion complète puis vaporéformage).

Le second article intitulé *Steam carbon gasification of a nickel based oxygen carrier*, a été publié en avril 2011 dans le journal *Fuel*. Cet article soulève une problématique qui n'a jamais été abordée dans la boucle chimique, celle du décokage des porteurs d'oxygène à base de nickel (qui sont d'ailleurs considérés comme les plus prometteurs). Le nickel est bien connu en reformage du méthane à la vapeur ou dans d'autres procédés catalytiques industriels. En effet, dès que du nickel métallique est disponible (Ni^0), le méthane se craque catalytiquement pour produire de l'hydrogène et du carbone solide qui vient se déposer sur le porteur. Le nickel est un des porteurs les plus prometteurs pour la boucle chimique, dû à des performances toutes particulières en terme de conversion du méthane, de stabilité mécanique et de capacité de transfert d'oxygène. Les expériences conduites dans le micro-lit fluidisé sur $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ et des clichés pris au microscope électronique, ont montré que du carbone pouvait s'accumuler sur la surface du solide. Nous avons caractérisé ces formations de carbone et nous fournissons une solution pour régénérer ce porteur d'oxygène : la gazéification du carbone à la vapeur. Les tests réalisés aux alentours de $800\text{ }^\circ\text{C}$ démontrent que la vapeur réagit avec le carbone pour fournir un mélange équimolaire de CO et de H_2 . La totalité du carbone peut d'ailleurs être enlevée par cette technique. Nous avons aussi démontré que l'eau pouvait également ré-oxyder le Ni en NiO , mais que cette réaction était insuffisante pour le ré-oxyder entièrement. En reformage en boucle chimique (i.e. production d'hydrogène et/ou de gaz de synthèse), ce nettoyage à la vapeur est une amélioration du procédé puisqu'un mélange CO/H_2 est produit. Sans nul doute, une gazéification du carbone à l'air est plus performante, mais encore une fois, le problème de la dilution d'oxydes de carbone dans l'air se posera. Cette solution ne pourra donc pas être retenue pour une application en boucle chimique et on préférera la gazéification du carbone à la vapeur. Les résultats de cet article apparaissent

fondamentaux puisque le porteur doit impérativement être débarrassé du carbone avant d'entrer dans le réacteur à air, d'après les fondements mêmes de la boucle chimique.

Un chapitre intermédiaire basé sur les observations rapportées dans les articles 1 et 2, étudie la cinétique transitoire de la réduction de NiO par le méthane dans le contexte du reformage en boucle chimique. L'étude se divise en deux parties. La première se concentre sur les réactions impliquant le méthane et qui sont catalysées par le nickel métallique. En effet, le nickel a ceci de particulier qu'il catalyse la réaction de gaz à la vapeur (*water gas shift*) et de reformage (*steam reforming*). Les valeurs des paramètres cinétiques déterminés pour ces réactions catalytiques sont ensuite intégrées dans la modélisation de la cinétique transitoire de la réduction de NiO par CH₄. Sur la plage de température testée (750 – 850 °C), la conversion de méthane passe par un maximum après une période d'induction de quelques secondes. Les trois moments distincts de la réduction de NiO (période d'induction, période d'émission d'eau et de CO₂, période d'émission de H₂ et dans une moindre mesure de CO) sont bien représentés par le modèle qui comporte 8 réactions :

- 4 réactions gaz-solide dont le mécanisme est de type contraction géométrique
- 2 réactions catalytiques i.e. reformage du méthane et *water gas shift* suivant un mécanisme de type LM-HW
- 1 réaction de dépôt de carbone et de sa vaporisation par la vapeur

Les paramètres cinétiques des diverses réactions sont reportées et ont été estimés d'après les données expérimentales recueillies dans le micro-lit fluidisé. L'analyse des résultats fait ressortir que les réactions gaz-solide sont en général peu sensibles à la température contrairement aux réactions impliquant le carbone. Le mécanisme réactionnel indique que l'oxydation du méthane passe par une production d'hydrogène. Cet hydrogène pourra ensuite être oxydé par une réaction gaz-solide ou bien par *water gas shift*.

Le troisième et dernier article est légèrement différent des deux premiers et s'intitule *Kinetics of copper-iron based oxygen carriers for hydrogen production by chemical looping water splitting*. L'article a été publié dans le journal *International Journal of Hydrogen Energy* le 9 Mai 2012. Celui-ci se concentre toujours sur la production d'hydrogène en boucle chimique, mais cette fois-ci, la source de l'hydrogène est l'eau, et non un combustible fossile. Le procédé est basé sur 2 réacteurs, exactement de la même façon qu'en combustion (ou en reformage) en boucle

chimique. Le combustible réagit avec un porteur d'oxygène produisant H_2O et CO_2 , pour ensuite être transporté dans le réacteur d'oxydation. À la place de l'air, c'est l'eau qui ré-oxyde le porteur, produisant ainsi de l'hydrogène. Nous avons étudié cette réaction d'oxydation dans le micro-lit fluidisé à des températures comprises entre 500 et 800 °C. Peu de porteurs d'oxygène sont capables de réagir avec l'eau. On recense le zinc, le fer, le nickel, le cuivre et le manganèse. Même si nous avons démontré dans le deuxième article que le nickel métallique peut être oxydé par la vapeur d'eau, nous nous sommes concentrés sur le cuivre et sur le fer. Des porteurs à base de cuivre et/ou de fer ont été préparés suivant deux méthodes, i.e. la coprecipitation et l'imprégnation à humidité naissante. L'oxyde de cuivre a la particularité de réagir de façon exothermique avec le méthane. Combiné à un autre métal qui réagit de façon endothermique, ce porteur mixte permettra de limiter les hausses et chutes de température dans les deux réacteurs. Les solides ont ensuite été testés dans le micro-lit fluidisé couplé au spectromètre de masse. Les données recueillies ont permis de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction de production d'hydrogène à partir de l'eau. Nous avons appliqué des méthodes classiques de détermination des mécanismes réactionnels mis en jeu (Hancock et Sharp). Le porteur mixte cuivre-fer préparé par coprecipitation (Fe-Cu CoPr) s'est montré moins performant que celui préparé par imprégnation à humidité naissante (Fe-Cu IWI) en termes de vitesse de réaction. Les énergies d'activation pour la décomposition de l'eau en hydrogène ont été déterminées en utilisant le modèle de nucléation d'Avrami pour le porteur mixte préparé par coprecipitation (46 kJ/mol), tandis qu'un modèle de sphère contractante représente mieux les données obtenues pour le porteur mixte préparé par imprégnation (51 kJ/mol). Cet article est le premier à traiter d'un porteur mixte Cu-Fe en boucle chimique ainsi que la détermination des paramètres cinétiques en micro-lit fluidisé. Nous nous sommes concentrés sur l'oxydation des oxydes inférieurs de fer et de cuivre puisque leurs réductions ont déjà été largement discutées dans la littérature.

La production d'hydrogène n'est pas encore un procédé mature; cependant les travaux effectués lors de ce doctorat ont permis d'obtenir des preuves de faisabilité. Les données expérimentales et les données cinétiques obtenues dans notre micro-lit fluidisé sont cruciales pour l'avancée de la technologie et le passage aux essais sur une unité pilote. Que l'hydrogène vienne d'un combustible ou de l'eau, le cœur du procédé reste le porteur d'oxygène.

ABSTRACT

Clean production of hydrogen is one of the greatest challenges of many petro-chemical companies as well as major oil and gas players. H_2 is used in many sectors as a reactant and can also be directly used in I.C. engines or in fuel cells with a high electrical yield (up to 70 %). H_2 is considered as a clean fuel, because it produces only water as a by-product. However, an assessment of the whole life cycle shows that 90 % of the hydrogen produced is derived entirely or partially from fossil fuels. The major mature processes are in fact combustion-like technology combining a fuel with an oxidative reactant. Steam methane reforming, coal gasification and partial oxidation of hydrocarbons are the most important processes. These different technologies are employed in refineries, the ammonia process or in the GTP (Gas-to-product) industry. Since they are based on hydrocarbons, these processes are responsible for CO_2 emissions. Recently, environmental norms have become more strict, leading to increased incentive to reduce GHG emissions. The main issue related to carbon capture comes from the dilution of CO_2 in exhaust gases and consequently carbon capture techniques are being developed. One of the most promising solutions to this problem is chemical looping. This method is based on materials that serve as oxygen shuttles to bring oxygen from air to the fuel. Thus direct contact between air and the fuel is avoided and complete carbon oxide capture can be achieved without significant energy penalty. Typically, the process consists of two fluidized bed reactors where the oxygen carrier circulates between an oxidation and a reduction zone. This Ph.D. project focuses on applying the chemical looping technology to produce hydrogen. We developed a special experimental apparatus designed to mimic large scale operational conditions. A micro reactor was coupled to an online MS to investigate transient gas-solid reactions. Originally, we intended to use a fixed bed reactor but changed to a fluidized configuration to reduce temperature gradients and improve gas-solid contact. The O-carrier was placed in a quartz tube and reacted by alternating different gas to simulate redox cycles. A quite significant part of the Ph.D. project was focused on the reactor's characterization.

This doctoral project has two main constituents:

- an experimental section in which we focused on the adjustment and the characterization of the experimental apparatus

- a technical section in which we studied hydrogen production through chemical looping.

The original research papers and the patent that constitute this thesis, are based on results derived through the developed set-up, but are applied to hydrogen production via chemical looping technology.

The first article entitled "Hydrogen production through chemical looping using NiO/NiAl₂O₄ as oxygen carrier", was published in *Chemical Engineering Science*, in March 2011. This paper presents experimental results obtained in the vicinity of 800 °C regarding the production of hydrogen from partial oxidation of methane with nickel as oxygen carrier. The tests were carried out in our micro reactor operated in fixed bed at a GHSV of about 11 200 h⁻¹. We demonstrated that by controlling the global oxidation state of the carrier, it was possible to choose between total and partial oxidation. When limiting the global oxidation state of the O-carrier to below 30 % of the total oxygen capacity, oxidation was partial and thus produced hydrogen. NiO mixed with the inert spinel support NiAl₂O₄ was easily reconstructed to its original state with air. An innovative process is also presented to produce hydrogen with no energy penalty, where the nickel carrier also serves as a catalyst for steam methane reforming. The process is capable of producing 31 kg/s of hydrogen for a solid circulation of 1000 kg/s. A water gas shift (WGS) carried out down-stream can improve by 2.6 kg/s the global production of hydrogen.

A patent written jointly with Total (Patent FR 2956656 / WO 2011104648) was published in August 2011. The invention is based on a chemical looping process that uses different oxidation states of an oxygen carrier to carry out different reactions: an exothermic oxidation with air or with pure oxygen, combustion of a fuel with production of CO₂ and a steam reforming step. The oxygen carrier is also used as an energy carrier. The invention differs from known technology by the fact that the reduction phase of the carrier is carried out in two separated steps (combustion and then steam reforming).

The second article, named "Steam carbon gasification of a nickel based oxygen carrier" was published in *Fuel*, in April 2011. This article presents coke-removing of an oxygen-carrier as a particular issue that has never been explained in the chemical looping literature. Ni-based catalysts are common to a number of processes including steam methane reforming, methane cracking or hydrogenation. However, like many metal based catalysts used in the oil/gas industry, fouling is often cited as a major industrial issue. Ni-based oxygen carriers are promising

candidates for Chemical Looping Reforming (CLR i.e. H_2 production) due to a combination of excellent methane conversion performance, mechanical stability and oxygen transfer capacity. However, experiments conducted on $NiO/NiAl_2O_4$ in a micro-fluidized bed reactor show that methane forms coke on active nickel sites and can deposit on $NiO/NiAl_2O_4$ (60 wt.% NiO) in the fuel oxidation phase. In subsequent tests, water vapour was fed to the coked Ni oxygen carrier producing a highly concentrated stream of CO/H_2 (1/1). Water vapour is an effective oxidant for $Ni(0)$ but is insufficient to entirely re-oxidize the oxygen carrier from Ni to NiO . In CLR applications, including a water treatment step can improve overall performance by removing deposited carbon and producing a concentrated stream of CO and H_2 : all carbon and oxygen atoms are essentially converted into CO . Steam carbon gasification (SCG) is an efficient alternative to air gasification for Ni -based oxygen carriers which, contrary to chemical looping principles, involves diluting carbon oxides with nitrogen. Without doubt overall performance of SCG is poorer than classical air regeneration in terms of kinetics, but it efficiently reduces carbon oxide emissions. Removing carbon from the oxygen carrier prior to entering the air reactor is relevant to chemical looping applications since it is related to its intrinsic concepts.

An additional chapter based on the experimental observations reported in both articles 1 and 2, investigates the transient kinetics of the NiO reduction by methane, for CLC or CLR applications. The study is divided into two sub-sections that look into the catalytic reactions on one hand and the transient NiO reduction on the other hand. In fact, metallic nickel is well known to be an active catalyst for steam methane reforming and water gas shift. Kinetic parameters are determined and included in a more general transient kinetic model that represents well the reduction of NiO by methane. Over the tested temperature range (750 - 850 °C), methane conversion reaches a maximum after a relatively short induction period. The three moments of the reaction (i.e. methane break through, H_2O and CO_2 emission, H_2 and CO emission) are well represented by the following kinetic model:

- 4 gas-solid reactions based on geometric contraction
- 2 catalytic reactions i.e. steam methane reforming and water gas shift according to a LM-HW type of mechanism
- 1 coking reaction and 1 steam carbon gasification reaction

Kinetic parameters are reported and have been estimated based on experimental data obtained in a micro fluidized bed. The results highlight the fact that gas-solid reactions are not very temperature sensitive with pretty low activation energies. On the contrary, carbon related reactions appear to be more temperature dependant. The mechanism that describe well the experimental data, suggests that methane oxidation goes through hydrogen production as a first step. The produced hydrogen can then undergo another gas-solid reaction or the catalytic water gas shift.

The third and last article is slightly different compared to the two other and is entitled "Kinetics of mixed copper-iron based oxygen carriers for hydrogen production by chemical looping water splitting". The article has been published in the *International Journal of Hydrogen Energy* in May 2012. The article still focuses on H_2 production through chemical looping, but in this case the source of H_2 is not a fuel anymore, but water. The CLWS (chemical looping water splitting) process is based on two reactors, similar to those used in CLR or CLC. A fuel is reacted with an oxygen carrier in the fuel reactor to produce both H_2O and CO_2 . The carrier is then transported to the steam reactor where it is re-oxidized using steam. Water splitting for hydrogen production through chemical looping was investigated in a micro fluidized bed reactor, at temperature ranging from 500 °C to 800 °C. Fewer oxygen carriers are suitable for CLWS than for CLR. Zinc, nickel, iron, manganese and copper based particles are among the very few carriers capable of reacting with steam. In our article, iron and copper based oxygen carriers were prepared by two methods and compared in terms of activity towards H_2 production. CuO has the particularity among other metallic based O-carriers, of releasing heat during its reduction with methane to form Cu_2O . Combined to another metal which reacts endothermically, the use of copper will limit the temperature drop in the fuel reactor. Analogously, the temperature increase will be moderated in the water splitter. Kinetic parameters were evaluated following classic gas-solid mechanisms determination. The activation energies (46-51 kJ/mol) for decomposition of water were determined using the Avrami model (nucleation) for the mixed Cu-Fe carrier prepared by coprecipitation and a shrinking core model for the powder prepared by incipient wetness impregnation.

The production of hydrogen through chemical looping is not yet mature; however the work accomplished during this Ph.D. provides experimental data obtained on a micro reactor, proofs of concept, a patent and kinetics data that are crucial to bring hydrogen production via chemical

looping to pilot plant trials. Regardless of the origin of the hydrogen (fuel or steam), the core of the process stays the oxygen carrier itself and this is where all the efforts should be concentrated.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	XI
TABLE DES MATIÈRES	XVI
LISTE DES TABLEAUX.....	XXII
LISTE DES FIGURES.....	XXIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXX
LISTE DES ANNEXES.....	XXXIV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE ET BASES THÉORIQUES.....	5
1.1 Production et enjeux de l'hydrogène.....	5
1.1.1 Enjeux économiques et environnementaux.....	5
1.1.2 État actuel de la production d'hydrogène.....	7
1.2 Procédés de capture et de stockage du CO ₂	15
1.2.1 Les techniques de capture en précombustion.....	16
1.2.2 Les techniques de capture en postcombustion	17
1.2.3 L'oxycombustion	18
1.2.4 L'enfouissement géologique du CO ₂	19
1.3 Le procédé de la boucle chimique.....	23
1.3.1 La boucle chimique : une technologie issue des lits fluidisés circulants	25
1.3.2 État actuel de la technologie en boucle chimique	27

1.3.3	Application de la boucle chimique à la production d'hydrogène.....	37
1.4	Cinétique	40
1.4.1	Mécanisme des réactions catalytiques.....	43
1.4.2	Mécanismes des réactions à consommation de solide.....	45
1.4.3	Modélisation cinétique	56
1.4.4	Les études cinétiques en boucle chimique	57
CHAPITRE 2	MÉTHODOLOGIE	60
2.1	Problématique.....	60
2.2	Objectifs	61
2.2.1	Objectifs principaux	62
2.3	Méthodologie expérimentale.....	63
2.3.1	Matériel	63
2.3.2	Les porteurs d'oxygène	63
2.3.3	Conditions expérimentales	64
2.3.4	Méthodes numériques	64
CHAPITRE 3	DÉVELOPPEMENT D'UN OUTIL DE LABORATOIRE POUR L'ÉTUDE DE RÉACTIONS GAZ SOLIDE : LE MICRO-LIT FLUIDISÉ	66
3.1	Introduction	66
3.2	Réacteurs et étude cinétique.....	67
3.3	Montage expérimental.....	71
3.3.1	Système d'alimentation d'eau	72
3.3.2	Système d'alimentation des gaz	75
3.3.3	Système d'analyse – le spectromètre de masse	76
3.3.4	Le réacteur.....	79
3.3.5	Les capteurs différentiels de pression	79

3.4	Caractérisation du système réactionnel	80
3.4.1	Régime de fluidisation	80
3.4.2	Étude de l'hydrodynamique du système par la distribution du temps de séjour	82
3.5	Conclusion.....	85
CHAPITRE 4	DESCRIPTION DES ARTICLES ET DU BREVET	86
CHAPITRE 5	ARTICLE 1: HYDROGEN PRODUCTION THROUGH CHEMICAL LOOPING USING NIO/NIAL ₂ O ₄ AS OXYGEN CARRIER	89
5.1	Abstract	89
5.2	Introduction	90
5.2.1	Hydrogen production.....	90
5.2.2	Chemical Looping	91
5.3	Material and methods	94
5.3.1	Laboratory set-up	94
5.3.2	Oxygen carrier	95
5.4	Results	96
5.4.1	NiO reduction by methane and oxidation with synthetic air.....	96
5.4.2	Methane combustion combined with steam methane reforming	98
5.4.3	Deactivation experiment	98
5.4.4	Oxidation state of the oxygen carrier	99
5.5	Application: H ₂ production in a circulating fluidized system	101
5.6	Discussion	104
5.6.1	NiO - Ni for methane oxidation	104
5.6.2	Hydrogen production process.....	106
5.7	Conclusion.....	107
5.8	Acknowledgments	107

5.9	References	108
CHAPITRE 6 ARTICLE 2: STEAM CARBON GASIFICATION OF A NICKEL BASED OXYGEN CARRIER..... 110		
6.1	Abstract	110
6.2	Introduction	110
6.2.1	Chemical looping technology.....	111
6.2.2	Fouling by coke	114
6.2.3	Significance	114
6.3	Material and methods	115
6.3.1	Oxygen carrier.....	115
6.3.2	Experimental set-up.....	115
6.3.3	Fluidization.....	116
6.4	Results	117
6.4.1	NiO reduction with methane	117
6.4.2	Effect of water on NiC	119
6.4.3	Effect of water on metallic nickel	120
6.5	Discussion	122
6.6	Conclusion.....	124
6.7	Acknowledgements	124
6.8	References	124
CHAPITRE 7 ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE TRANSITOIRE ET DES RÉACTIONS CATALYTIQUES DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE DE NICKEL PAR DU MÉTHANE DANS LE CADRE DU REFORMAGE EN BOUCLE CHIMIQUE..... 128		
7.1	Introduction	128
7.2	Méthodologie et but de l'étude.....	129

7.3	Travail expérimental	129
7.3.1	Porteur d`oxygène	129
7.3.2	Montage.....	129
7.3.3	Expériences réalisées sur le porteur réduit.....	130
7.3.4	Expériences réalisées sur le porteur oxydé	131
7.4	Résultats des expériences	131
7.4.1	Cinétique des réactions catalytiques sur le porteur réduit.....	133
7.4.2	Cinétique transitoire	137
7.5	Discussion des résultats.....	144
7.5.1	Réactions catalytiques	144
7.5.2	Réactions gaz-solide.....	144
7.5.3	Réactions impliquant le carbone	145
7.5.4	Cinétique transitoire et les 3 moments de la réaction.....	146
7.6	Conclusion.....	146
CHAPITRE 8	ARTICLE 3: KINETICS OF MIXED COPPER-IRON BASED OXYGEN CARRIERS FOR HYDROGEN PRODUCTION BY CHEMICAL LOOPING WATER SPLITTING	148
8.1	Abstract	148
8.2	Introduction	149
8.3	Experimental	155
8.3.1	Preparation of the oxygen carriers	155
8.3.2	Experimental set-up.....	156
8.4	Results and discussion.....	158
8.4.1	Characterization of the oxygen carriers	158
8.4.2	Temperature programmed reduction	159

8.4.3	Fluidization.....	160
8.4.4	Water splitting activity	162
8.5	Kinetic modeling.....	165
8.5.1	Mass transfer limitations	165
8.5.2	Transient gas-solid kinetics	167
8.5.3	Parameters estimation	168
8.6	Conclusion.....	175
8.7	Nomenclature	175
8.8	Acknowledgments	177
8.9	References	177
CHAPITRE 9 DISCUSSION GÉNÉRALE		181
9.1	Analyse des principaux résultats et avancées.....	181
9.1.1	Réaction transitoire entre le méthane et l'oxyde de nickel	181
9.1.2	Réaction transitoire entre l'eau et l'oxyde de fer et/ou de cuivre pré-réduit.....	182
9.1.3	Aspect expérimental	183
9.2	Positionnement du travail réalisé vis-à-vis de la littérature	183
9.3	Difficultés rencontrées et limitations	185
9.4	Implication des résultats sur des problématiques technico-économiques et environnementales.....	185
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		187
BIBLIOGRAPHIE		192
ANNEXES		209

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Émission de CO ₂ reliée à la production d'hydrogène suivant le procédé.	15
Tableau 1-2 : Caractéristiques intrinsèques de plusieurs candidats porteurs d'oxygène	28
Tableau 1-3 : Récapitulatif des porteurs d'oxygène utilisés en boucle chimique	29
Tableau 1-4 : Candidats pour le clivage de la molécule d'eau en boucle chimique	39
Tableau 1-5 : Modèles de nucléation et leurs expressions mathématiques	54
Tableau 1-6 : Taux de réaction dérivés de divers modèles cinétiques pour les réactions gaz solide	56
Tableau 1-7 : Revue des études cinétiques relatives à la boucle chimique – réaction de réduction	58
Tableau 1-8 : Revue des études cinétiques relatives à la boucle chimique – réaction d'oxydation	58
Tableau 2-1 : Caractéristiques du porteur NiO/NiAl ₂ O ₄	63
Tableau 3-1 : Erreurs sur la concentration donnée par le spectromètre de masse	78
Tableau 3-2 : Caractéristiques du régime de fluidisation.....	81
Tableau 3-3 : Corrélations utilisées classiquement pour le calcul de U_{mf}	82
Tableau 3-4 : Analyse de la distribution du temps de séjour et résultats de la modélisation.....	84
Table 5-1 : Oxygen carrier composition and transfer capacity	96
Tableau 5-2 : Stream Table	104
Tableau 5-3 : Experimental results.....	105
Tableau 6-1 : Mass ratio of active oxygen (R_o) for different metallic O-carriers	113
Tableau 7-1 : Composition des gaz utilisés dans les expériences	130
Tableau 7-2 : Récapitulatif des expériences conduites sur le porteur réduit.....	130
Tableau 7-3 : Résultats des expériences sur le porteur réduit	132

Tableau 7-4: Récapitulatif des paramètres cinétiques	136
Tableau 7-5 : Matrice réactionnelle	139
Tableau 7-6 : Résultats de la modélisation cinétique transitoire.....	142
Tableau 7-7 : Tableau récapitulatif des résultats de la modélisation cinétique de la réduction de NiO par CH ₄	143
Tableau 8-1 : Thermodynamic data related to the gas-solid reactions involving copper and iron oxides.	152
Table 8-2 : Oxygen carriers' compositions (wt %)	156
Table 8-3 : Characteristics of the O-carriers	158
Table 8-4 : Parameters used to assess mass transfer limitations	166
Table 8-5 : mechanisms in gas-solid reaction and the algebraic expressions	168
Table 8-6 : Values of the reaction rate constants for the mixed Fe-Cu O-carrier prepared by coprecipitation – Avrami model A2.....	170
Table 8-7 : Values of the reaction rate constants for the mixed Fe-Cu O-carrier prepared by impregnation – comparison of the nucleation model A2 and the shrinking core model R3	172
Tableau 8-8 : Previous studies regarding oxygen carrier oxidation.....	174

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Prix de l'hydrogène suivant le mode de production – donnée compilée depuis plusieurs sources entre 2006 et 2009.....	7
Figure 1-2 : Production d'hydrogène par reformage conventionnel du méthane à la vapeur (avec capture de CO ₂)	8
Figure 1-3 : Production d'hydrogène par gazéification conventionnelle du charbon (avec capture de CO ₂).....	9
Figure 1-4 : Les principaux types de réacteurs utilisés en gazéification du charbon pour la production d'hydrogène	10
Figure 1-5 : Procédé de reformage autothermique.....	11
Figure 1-6 : Évolution des principales fonctions thermodynamiques avec la température pour la décomposition de l'eau.....	12
Figure 1-7 : Réacteur pour la production d'hydrogène par cycle thermochimique solaire avec de l'oxyde de zinc.	13
Figure 1-8 : principaux procédés et systèmes de captage du CO ₂	15
Figure 1-9 : Procédés innovants pour la capture du CO ₂	16
Figure 1-10 : Schéma de l'installation de captage par oxycombustion opérée par Total à Lacq en France	19
Figure 1-11 : Installations et captage de CO ₂ à Lacq en France	20
Figure 1-12 : différents types de stockage géologique de CO ₂	21
Figure 1-13 : Carte des bassins sédimentaires	22
Figure 1-14 : Schéma de principe du fonctionnement de la combustion en boucle chimique.....	23
Figure 1-15: Schéma du procédé de combustion en boucle chimique à lits fluidisés circulants ..	24
Figure 1-16 : Lits fluidisés circulants de DuPont pour la production d'anhydride maléique – à gauche une photo de l'installation commerciale et à droite le schéma du pilote.	26

Figure 1-17 : nombre de publications par année ayant comme mot clé <i>Chemical Looping</i> depuis 2002, référencées dans les bases de données Inspec, Compendex et Referex	27
Figure 1-18 : Technologie en lit fixe pour la combustion en boucle chimique	33
Figure 1-19 : Schéma du réacteur tournant proposé pour la combustion en boucle chimique	33
Figure 1-20 : Réacteur rotatif de l'IFP	34
Figure 1-21 : Réacteur à membrane de TNO	35
Figure 1-22 : Répartition des unités pilote consacrées à la boucle chimique	36
Figure 1-23 : Schéma de procédé de la première démonstration commerciale de combustion en boucle chimique par Alstom.	37
Figure 1-24 : Diagramme représentant les principales étapes du reformage en boucle chimique.	38
Figure 1-25 : Schéma de principe où l'air est co-alimenté à l'eau pour la production d'hydrogène	40
Figure 1-26 : Exemple de graphique illustrant la méthode de Hancock et Sharp	49
Figure 1-27 : Diffusion sur une dimension de l'espèce A dans la matrice B pour former le produit AB.	51
Figure 1-28 : Représentation d'une sphère parfaite et du front de réaction	52
Figure 1-29 : Restrictions cinétiques – l'incorporation et la coalescence	55
Figure 3-1 : Classification des poudres de Geldart	67
Figure 3-2 : Classification de réacteurs de laboratoire suivant leur mode d'opération.....	68
Figure 3-3 : Réacteurs de laboratoire pour études des réactions hétérogènes gaz solide.....	69
Figure 3-4 : Réacteur Berty	70
Figure 3-5 : Deux schémas de fonctionnement du <i>riser simulator</i> de l'Université de Western Ontario.....	71
Figure 3-6 : Montage expérimental – micro-lit-fluidisé avec analyse haute fréquence des gaz en ligne par spectrométrie de masse	72

Figure 3-7 : Systèmes testés pour l'alimentation de vapeur. À gauche la pompe-seringue et à droite la pompe péristaltique.	73
Figure 3-8 : Système d'alimentation d'eau par bullage	74
Figure 3-9 : absorbeur d'humidité utilisé pour calibrer le système d'alimentation d'eau	74
Figure 3-10 : Profile de concentration du gaz humide 5.5 % vol. d'eau dans l'argon au spectromètre de masse en sortie du bulleur.....	75
Figure 3-11 : Vue d'ensemble du spectromètre de masse QIC 20.....	76
Figure 3-12 : Vue de l'installation du capillaire et du système de by-pass.....	77
Figure 3-13 : Photographies du réacteur de quartz – les flèches représentent le mouvement des particules lors de la fluidisation	79
Figure 3-14 : Évolution de la perte de charge sur 1 g de $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ en fonction de la vitesse linéaire des gaz ascendante ou descendante	80
Figure 3-15 : principe de l'analyse de l'hydrodynamique avec un traceur (échelon).....	83
Figure 3-16 : Courbes $E(t)$ pour plusieurs vitesses de gaz en tube vide (à gauche) ou chargé avec 1 g d'alumine (à droite).....	84
Figure 5-1 : Chemical looping concept	92
Figure 5-2 : Process configuration for chemical looping combustion	92
Figure 5-3 : Schematic layout of the laboratory set-up - reactor + gas analyser.....	95
Figure 5-4 : Third NiO reduction at 800 °C with 40 ml/min 10% CH_4	97
Figure 5-5 : Third NiO oxidation at 800 °C under 40 ml/min O_2 21.1%	97
Figure 5-6 : Third NiO reduction at 800 °C with 40 ml/min CH_4 9.2 % + 3 % H_2O	98
Figure 5-7 : Deactivation experiment - NiO reduction at 800 °C with 40 ml/min CH_4 + 3% H_2O	99
Figure 5-8 : Concentration profiles versus time. Oxidation time decreases by one minute at each cycle. Reduction time is kept constant at 10 min.	100
Figure 5-9 : Third cycle - reduction	101

Figure 5-10 : Eleventh cycle - reduction	101
Figure 5-11 : Reactors configuration	103
Figure 6-1 : Process configuration for Chemical Looping Reforming	113
Figure 6-2 : Experimental set-up.....	116
Figure 6-3 : Methane oxidation by NiO/NiAl ₂ O ₄	117
Figure 6-4 : Re-oxidation of the carrier after methane exposure	118
Figure 6-5 : SEM picture of the O-carrier: (left) prior to reaction and (right) after methane exposure. A indicates carbon formation while B shows the nickel particles	119
Figure 6-6 : Carbon gasification with steam	120
Figure 6-7 : XRD patterns of oxidized carrier (a) reduced carrier (b) and carrier re-oxidized with steam (c). ▲: Al (sample cell) ■: NiO ●: NiAl ₂ O ₄ ★ : Ni	121
Figure 6-8 : CH ₄ exposure after water regeneration	122
Figure 7-1 : Composition du gaz en sortie de réacteur pour les expériences conduites à 700 °C	132
Figure 7-2 : Profil de concentration des gaz résultants de la réaction entre porteur oxydé et méthane	133
Figure 7-3 : Graphique d'Arrhenius pour les réactions catalytiques sur porteur réduit.....	136
Figure 7-4 : Modèle (ligne continue) vs. résultats expérimentaux (points) pour la réduction de méthane par NiO à 746 °C.....	141
Figure 7-5 : Modèle (ligne continue) vs. résultats expérimentaux (points) pour la réduction de méthane par NiO à 812 °C.....	141
Figure 7-6 : Modèle (ligne continue) vs. résultats expérimentaux (points) pour la réduction de méthane par NiO à 857 °C.....	142
Figure 7-7 : Graphique d'Arrhenius pour les réactions gaz-solide et celles relatives au dépôt et à la gazéification du carbone.....	143
Figure 8-1 : Schematic diagram of a circulating fluidized bed for chemical looping water splitting	150

Figure 8-2 : Equilibrium composition of the system FeO/H ₂ O	153
Figure 8-3 : Equilibrium composition of the system Cu ₂ O/H ₂ O	154
Figure 8-4 : Water splitting over FeO – thermodynamic equilibrium conditions.....	154
Figure 8-5 : Schematic of the experimental set-up	157
Figure 8-6 : XRD patterns of fresh O.C. prepared by coprecipitation: ■: Al ₂ O ₃ ●: Fe ₂ O ₃ ★ : CuO	158
Figure 8-7 : Weight loss of the carrier Cu60-CoPr during a temperature programmed reduction	160
Figure 8-8 : Pressure drop vs. gas velocity of 1 g of Cu60-CoPr	161
Figure 8-9 : Outlet gas composition when reduced Cu60CoPr is exposed to vapour steam (5.5% diluted in Ar)	162
Figure 8-10 : Oxidation activity of copper and iron based carrier prepared by coprecipitation or incipient wetness impregnation toward water decomposition at around 800 °C.	164
Figure 8-11 : Oxidation activity of the mixed copper and iron based carrier prepared by coprecipitation or incipient wetness impregnation toward water decomposition at 533°C (impregnation) and 547 °C (coprecipitation).....	165
Figure 8-12 : Plots of the Hancock and Sharp method for the water decomposition over the mixed Cu-Fe oxygen carrier prepared by coprecipitation ($R^2 > 0.98$)	169
Figure 8-13 : Plots of the Hancock and Sharp method for the water decomposition over the mixed Cu-Fe oxygen carrier prepared by impregnation ($R^2 > 0.98$).....	169
Figure 8-14 : Comparison between the experimental curves $X=f(t)$ and the A2 model (nucleation model) for the oxidation of the mixed Fe-Cu O-carrier prepared by coprecipitation	170
Figure 8-15 : Comparison between the experimental curves $X=f(t)$ and the A2 model (nucleation) for the oxidation of the mixed Fe-Cu O-carrier prepared by incipient wetness impregnation	171

Figure 8-16 : Comparison between the experimental curves $X=f(t)$ and the R3 model (phase boundary-controlled) for the oxidation of the mixed Fe-Cu O-carrier prepared by incipient wetness impregnation.....	171
Figure 8-17 : Arrhenius plot for the oxidation by water of the mixed Fe-Cu carrier prepared by coprecipitation.....	172
Figure 8-18 : Arrhenius plots for the oxidation by water of the mixed Fe-Cu carrier prepared by incipient wetness impregnation for the A2 model	173
Figure 9-1 : Nombre de publications par année ayant comme mot clé <i>Hydrogen production Chemical Looping</i> depuis 2003, référencées dans les bases de données Inspec, Compendex et Referex	184

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

La liste des sigles et abréviations présente, dans l'ordre alphabétique, les sigles et abréviations utilisés dans cette thèse ainsi que leur signification. Dans la mesure du possible, les unités ainsi qu'un exemple rapide ont été rapportés.

Nomenclature

A	Surface (m^2)
ATG	Analyse thermogravimétrique
B	Constante du taux de nucléation
Bo	Nombre de Peclet-Bodenstein
BET	méthode de détermination de la surface spécifique développée par Brunauer, Emmett and Teller (m^2/g)
C	concentration molaire (mol/m^3 ou mol/L ou mol/ml suivant les spécifications)
CBC	Combustion en boucle chimique
Cp	capacité calorifique à pression constante ($\text{J}/(\text{mol.K})$)
d	diamètre (souvent mm)
D	coefficient de dispersion axiale (cm^2/s) ou coefficient de diffusion molaire (m^2/s)
DRX	diffraction des rayons X
DTS	distribution du temps de séjour (s) – en anglais RTD (residence time distribution)
Ea	énergie d'activation (kJ/mol)
F	débit molaire (mol/s ou kmol/s)
<i>f</i>	fonction
<i>g</i>	fonction
<i>g</i>	accélération de la pesanteur (9.81 m.s^{-2})
G	taux de nucléation

GAS	gaz à effet de serre
GHSV	vitesse volumétrique horaire (h^{-1}) de l'anglais <i>gas hourly space velocity</i>
h	fonction
H	hauteur du lit de particule (cm) ou enthalpie (kJ/mol)
IWI	Imprégnation à humidité naissante – de l'anglais <i>incipient wetness impregnation</i>
k	constante cinétique (unités dépendantes de la réaction considérée)
L ou l	longueur (cm)
m	pente d'une droite (relation affine) ou masse (en g)
M	masse molaire (g.mol^{-1})
MEB	microscope électronique à balayage
MeOx	oxyde métallique
n	nombre ou ordre de réaction
N	nombre de grains ou de cristallites
P	Pression (Pa)
Pe	nombre de Peclet (adimensionnel)
q	débit volumétrique (souvent ml/min)
Q	Chaleur de réaction (kJ)
r	rayon (cm ou m) ou vitesse de réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$)
R	constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
R_O	capacité massique de transport d'oxygène d'un porteur
Re	nombre de Reynolds (adimensionnel)
RP	réacteur Piston
RPAC	réacteur parfaitement agité continu – en anglais <i>CSTR (Continuous stirred Tank reactor)</i>
Sc	nombre de Schmidt

S	Score
Sh	nombre de Sherwood
STP	conditions standards de pression et de température (273K – 1 atm)
T	température (°C)
t	temps (s)
U	vitesse (m/s ou cm/s)
v	volume (mL ou L ou m ³)
V	volume total (mL ou L ou m ³)
W	masse (g ou kg)
X	conversion (adimensionnel)
x	distance (mm ou cm ou m)
y	fraction molaire
Y _m	ratio massique
Y _n	ratio molaire
Z	ensemble de conditions expérimentales
z	axe (utilisé pour la dispersion axiale suivant une seule dimension)

Lettres grecques

α	coefficient
ε	fraction de vide
θ	temps adimensionnel ($\theta = tL/U_g$)
λ	nombre de dimensions (exemple 3 pour un volume en 3 dimensions)
ξ	distance axiale adimensionnelle ($\xi = z/L$)
ρ	masse volumique (kg/L ou t/m ³)
σ	forme de grain (exemple $4\pi/3$ pour une sphère)

σ^2	variance
τ	temps de séjour (s)
Ω	fonction
ψ	facteur de forme
ω	conversion massique

Indices

0	initial (exemple C_0 : concentration initiale)
b	bulle
e	équilibre
g	gaz (exemple U_g : vitesse linéaire des gaz)
m	moyen (exemple t_m : temps moyen)
mf	minimum de fluidisation
ox	oxydé
p	particule (exemple Re_p : nombre de Reynolds relatif à une particule)
r	réacteur (exemple d_r : diamètre du réacteur)
red	réduit
s	solide

Exposants

a	ascendant (exemple U_{mf}^a)
d	descendant (exemple U_{mf}^d)
0	conditions standards (1 bar – 298K) ou initiale

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : BREVET DÉCRIVANT UN PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE	210
ANNEXE 2 : MODES OPÉRATOIRES DÉVELOPPÉS POUR LA PRÉPARATION DES PORTEURS D'OXYGÈNE.....	243
ANNEXE 3 : ÉTUDE DE LA FLUIDISATION DU NIO/NIAL ₂ O ₄	249
ANNEXE 4 : ÉTUDE DE LA DTS	253
ANNEXE 5 : EXEMPLE DE CALCUL D'INCERTITUDES.....	256
ANNEXE 6 : CODE FORTRAN UTILISÉ POUR LA CINÉTIQUE TRANSITOIRE DE LA RÉDUCTION DE NIO PAR 10% CH ₄	259
ANNEXE 7 : RÉSUMÉ DE LA PRÉSENTATION DONNÉE À LA PREMIÈRE CONFÉRENCE SUR LA BOUCLE CHIMIQUE, <i>LYON</i> , FRANCE, MARS 2011	307
ANNEXE 8 : RÉSUMÉ DE LA PRÉSENTATION DONNÉE AU 21 ^{ÈME} SYMPOSIUM CANADIEN DE LA CATALYSE, <i>BANFF</i> , ALBERTA, CANADA, 9-12 MAI 2010	308
ANNEXE 9 : RÉSUMÉ DE LA PRÉSENTATION DONNÉE AU <i>NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM 9</i> (NGCS 9), <i>LYON</i> , FRANCE, 30 MAI- 3 JUIN 2010	312

INTRODUCTION

« Nous, ingénieurs et scientifiques, avons un devoir vis-à-vis du monde. Celui de fournir à tous les moyens de manger, de se chauffer, de se développer [...]. Nous sommes chanceux d'être au cœur des grandes problématiques de ce monde. »

Docteur Haldor Topsøe (né en 1914)
Scientifique et Président-fondateur de Haldor Topsøe AS

Le 2 février 2007, les Nations Unies ont officiellement déclaré que le réchauffement planétaire est irrévocable et que les activités humaines ont "très probablement" été la force motrice de ce changement depuis une cinquantaine d'années. Les gaz à effet de serre (GAS) d'origine anthropologique émis par les industries à travers le monde sont pointés du doigt. Le dioxyde de carbone est tout particulièrement visé puisque la hausse de sa concentration est directement reliée à l'activité humaine (de 280 ppm avant la révolution industrielle à presque 400 ppm aujourd'hui). À travers le monde, les pays du G20 et d'autres pays émergents sont en train de prendre conscience du problème. Des mesures sont prises pour limiter au maximum les émissions de CO₂ qui s'élèvent à plus de 27 milliards de tonnes par an, toutes sources anthropologiques confondues [1]. Ces émissions sont principalement issues des combustions de ressources fossiles. Il est aujourd'hui accepté par la communauté scientifique qu'une concentration croissante de CO₂ dans l'atmosphère a un effet significatif notable sur le climat planétaire.

Les besoins énergétiques vont de pair avec la croissance et le développement de la population mondiale. Si des technologies propres voient le jour, le développement économique et l'économie mondiale sont encore totalement dépendants des hydrocarbures fossiles. Les centrales thermiques nécessaires pour fournir en énergie une population mondiale croissante, relâchent quotidiennement des tonnes de gaz à effet de serre (NO_x, H₂O, CO₂, CH₄). Le nucléaire, jadis vu comme une solution probable à la double problématique énergie-CO₂, est en pleine perte de vitesse, suite notamment aux événements récents de Fukushima au Japon. L'Allemagne est d'ailleurs le premier pays du G8 à faire marche arrière envers le nucléaire. À l'heure actuelle, les seuls remplacements envisageables au nucléaire, sont le charbon et le gaz naturel pour continuer à soutenir les besoins considérables de la première puissance économique de l'Europe. Des

efforts technologiques et économiques devront être réalisés pour continuer d'encourager les réductions d'émission de GAS.

En plus du secteur énergétique, l'ensemble du parc chimique mondial et, par extension, le milieu industriel en général, est dépendant de ces matières fossiles. À titre d'exemple, citons l'industrie des polymères, la chimie lourde ou encore l'industrie automobile. La chimie du carbone en général, est source de préoccupations puisqu'elle est principalement basée sur des ressources non renouvelables. Les procédés chimiques ont évolué et la chimie se tourne de plus en plus vers une chimie type *Gas-To-Product (GTP)*, notamment avec les réactions de type Fisher-Tropsch. Le gaz de synthèse (ou *Syngas*), qui est une combinaison de H_2 et CO , est à la base de cette chimie. En plus des besoins en hydrogène croissants associés au secteur des transports, une part importante de la chimie mondiale repose sur l'obtention de *Syngas*.

À l'heure actuelle, la grande majorité du *Syngas* provient du charbon, du gaz naturel ou de façon moindre, du pétrole. Cette production est souvent polluante surtout dans les pays où les normes environnementales ne sont pas assez strictes.

Les technologies matures ou naissantes axées sur la réduction des gaz à effet de serre pour la production d'énergie, de gaz de synthèse et/ou d'hydrogène sont économiquement et politiquement supportées par les gouvernements. Un exemple d'encouragement gouvernemental est l'investissement de l'Alberta qui injecte 2 milliards de dollars dans un vaste programme de capture de CO_2 . L'absorption du CO_2 par des solvants aminés ou dans du méthanol refroidi sont sûrement les deux technologies les plus avancées et matures en terme de réduction d'émission de CO_2 . De grands projets industriels sont en cours (Sleipner en Norvège, Weyburn au Canada, In Salah en Algérie, Snøhvit en Norvège ou encore K₁₂B aux Pays-Bas) pour réduire les émissions de CO_2 [2]. Outre les techniques de captage de CO_2 encore plus ou moins matures, le problème se tourne également sur les capacités de stockage.

L'hydrogène a une carte à jouer dans cet échiquier énergétique. En effet, son utilisation aussi bien en combustion qu'en tant que matière première pour les piles à combustible ne génère aucun polluant. C'est en revanche sa production qu'il faudra examiner à la loupe, puisque plus de 90% de l'hydrogène utilisé actuellement provient directement ou indirectement de combustibles fossiles. L'eau, source virtuellement inépuisable d'hydrogène, est assez difficile à convertir en

H₂. L'électrolyse est à l'heure actuelle, la seule façon d'obtenir industriellement de l'hydrogène d'origine non fossile.

Les acteurs industriels dans le domaine chimique et énergétique ne sont pas près de se passer des combustibles fossiles. Au-delà des efforts sur les réductions des émissions de CO₂, ce sont globalement les procédés mis en œuvre qui doivent être plus propres et plus efficaces. La technologie de combustion en boucle chimique est encore à l'état de recherche, mais son potentiel est énorme et se rapproche de plus en plus d'une commercialisation. Cette technologie vise le zéro-émission et permet de produire de l'énergie à partir de divers combustibles. La boucle chimique est une technologie naissante aux nombreux débouchés (énergie / utilisation de la biomasse / production d'hydrogène) qui nécessite encore un travail de fond afin d'identifier les conditions opératoires optimales, lui garantissant un succès commercial.

Depuis le début des années 2000, la boucle chimique a reçu une attention toute particulière de la part du monde académique et des industriels. Ces efforts conjoints ont vu la naissance de plusieurs unités pilotes à travers le monde. Une commercialisation dans les années 2020 est entrevue pour remplacer progressivement les centrales thermiques actuelles.

Les difficultés de l'industrialisation de ce procédé prometteur sont les mêmes que celles rencontrées par l'entreprise DuPont de Nemours, vis-à-vis de son procédé d'oxydation de n-butane en anhydride maléique [3]. Ces technologies basées sur des lits fluidisés circulants sont, effet, assez similaires.

Les résultats obtenus en laboratoire sur des systèmes analytiques et peu représentatifs des conditions industrielles ont permis d'identifier les oxydes métalliques qui sont au cœur du procédé de boucle chimique. Les essais visant à déterminer les cinétiques de réactions ne rendent pas toujours compte des conditions d'opération (études en thermobalances). Cette thèse de doctorat vise à avancer les connaissances sur la boucle chimique et son application à la production d'hydrogène. C'est dans cette optique que diverses voies de production ont été testées dans un montage spécialement conçu afin de s'approcher des conditions d'opération réelles.

Cette thèse de doctorat se divise en 9 chapitres :

- Le chapitre 1 est consacré à une revue critique de littérature qui présente également les bases théoriques abordées dans la thèse

- Les objectifs ainsi que la méthodologie générale adoptée sont décrits dans le chapitre 2
- Le chapitre 3 est consacré à la description du microréacteur développé pour cette étude
- Une présentation des trois articles ainsi que du brevet sur lesquels se base cette thèse est donnée au chapitre 4
- Les deux premiers articles publiés au cours de ce doctorat sont reportés dans les chapitres 5 et 6
- Le chapitre 7 est basé sur les articles 1 et 2, et se concentre sur la modélisation cinétique transitoire de la réduction d'un porteur à base de nickel par du méthane
- Le chapitre 8 consiste en la reproduction intégrale de l'article 3 sur le clivage de l'eau en boucle chimique
- Le chapitre 9 est dédié à une discussion générale du travail réalisé
- Le brevet est rapporté intégralement en annexe 1

Le travail réalisé durant ce doctorat comporte essentiellement deux volets : un volet technologique appliqué à la production d'hydrogène en boucle chimique et un autre qui se concentre sur le système d'étude pour les réactions gaz-solide. Certains résultats pourront en outre, être extrapolés aux réactions de catalyse hétérogène.

Le projet de recherche présenté dans cette thèse s'inscrit dans une dynamique globale, visant à tirer parti d'une technologie émergente et prometteuse, pour réduire l'impact de l'activité humaine sur l'environnement tout en apportant des solutions aux besoins énergétiques et industriels.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE ET BASES THÉORIQUES

Avez-vous jamais vu un chien rencontrant quelque os à moelle ? [...] À son exemple, il vous faut être sage pour humer, sentir et estimer ces beaux livres de haute graisse, légers à la poursuite et hardis à l'attaque. Puis, par une lecture attentive et une méditation assidue, rompre l'os et sucer la substantifique moelle.

François Rabelais (1494 – 1553)
Écrivain français

1.1 Production et enjeux de l'hydrogène

Le dihydrogène est un gaz résultant de la combinaison de deux atomes d'hydrogène fortement liés : $E_{H-H} = 436 \text{ kJ/mol}$. Il réagit facilement et parfois même violemment avec des oxydants pour produire de l'eau. L'énergie fournie par la réaction d'oxydation peut être utilisée dans un moteur à explosion, le seul rejet étant de la vapeur d'eau. À ce titre, l'hydrogène est considéré à travers le monde comme le futur remplaçant des essences, diesels, fiouls, gaz naturel ou autres pétroles de combustion notamment dans le secteur du transport. En effet, l'hydrogène peut être employé directement et fournir de l'énergie par combustion ou bien peut-être utilisé dans une pile à combustible, fournissant ainsi de l'énergie électrique avec un excellent rendement.

Notons également que l'hydrogène est largement utilisé dans la chimie lourde ainsi que dans la pétrochimie. En effet, combiné au monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène donne le *Syngas* (ou gaz de synthèse) permettant la synthèse de produits variés de base de la chimie lourde (production d'ammoniaque ou d'acide acétique). On parle alors de procédés types *Gas-to-Product* (GTP). Le *Syngas* est aussi utilisé pour obtenir de l'essence synthétique (i.e. qui n'est pas basée sur le pétrole brut) à haut indice d'octane et sans soufre, par la réaction de Fisher-Tropsch [4]. On comprend alors le rôle grandissant de l'hydrogène dans nos sociétés modernes.

1.1.1 Enjeux économiques et environnementaux

Les recherches portant sur les applications de l'hydrogène remontent à plus de 200 ans. Cependant, depuis le milieu des années 90, les conjonctures économiques et environnementales mondiales ont suscité un regain d'activité pour utiliser l'hydrogène comme vecteur d'énergie [5].

Ces facteurs sont essentiellement : la pollution atmosphérique, la demande pour des véhicules sans émissions de gaz à effet de serre, le besoin de réduire les importations de pétrole (coût du baril), le réchauffement climatique et la prise de conscience assez récente face au développement durable. Ces problématiques ne sont pas limitées à un seul pays et sont inscrites en tête de lice de plusieurs gouvernements.

L'hydrogène, vecteur d'énergie propre, apparaît comme une solution idéale tant au point de vue de son abondance que de son respect de l'environnement. D'un point de vue géopolitique, l'hydrogène pourrait également apporter des solutions notamment dans les relations entre pays importateurs et exportateurs de pétrole.

Notons qu'à l'heure actuelle, il n'y a pas d'infrastructures de taille pouvant assurer une distribution massive d'hydrogène aux particuliers [5]. Des investissements importants devront alors être réalisés pour permettre à cette technologie de pénétrer les sociétés. La transition d'une technologie à une autre a toujours été un long processus dans l'histoire. L'avènement de l'hydrogène n'échappera pas à cette règle.

La demande en hydrogène ne cesse d'augmenter pour les applications que l'on connaît, il est alors intéressant de se pencher sur son coût actuel et sur son coût futur. Suivant les moyens d'obtention de l'hydrogène, les prix varient de façon significative (voir Figure 1-1). À noter également que 90% de l'hydrogène produit aujourd'hui vient de combustibles fossiles, impliquant des impacts économiques et environnementaux notables en termes d'émissions de gaz à effet de serre. Les coûts et les technologies associés à la capture de CO₂ seront discutés au paragraphe 1.2. Il est important pour la pénétration de la technologie d'abaisser au maximum les prix de l'hydrogène pour le consommateur et de garantir le respect de l'environnement. Les grandes compagnies pétrolières déploient actuellement de grosses sommes d'argent pour la recherche et le développement dans le domaine de l'hydrogène. Ces mêmes compagnies sont aussi les quasi seuls utilisateurs d'hydrogène puisqu'elles consomment 95% de la production mondiale (600 milliards de m³ STP par an - 48 millions de tonnes) [6].

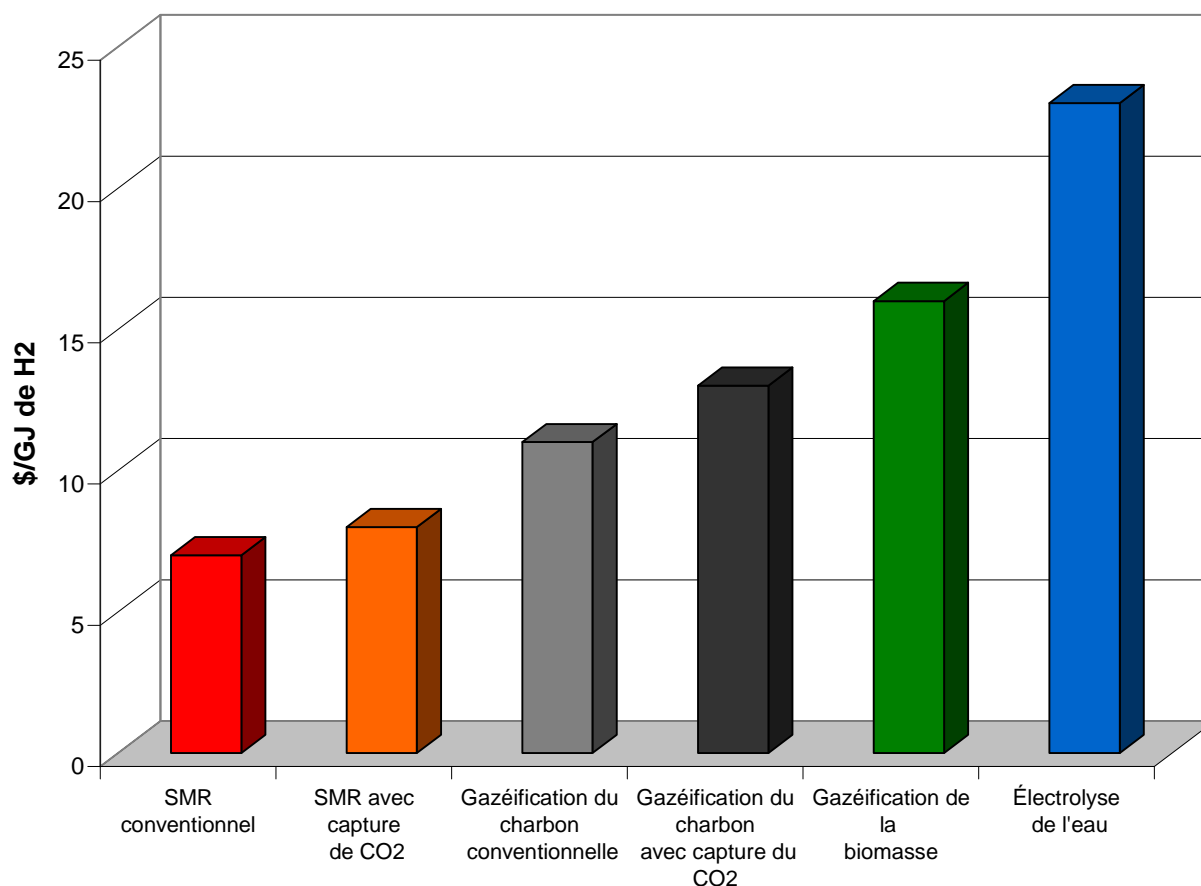


Figure 1-1 : Prix de l'hydrogène suivant le mode de production – donnée compilée depuis plusieurs sources entre 2006 et 2009 [7-9]

1.1.2 État actuel de la production d'hydrogène

Deux grands procédés se partagent l'essentiel de la production mondiale d'hydrogène : le reformage du méthane à la vapeur (*Steam Methane Reforming*) et la gazéification de charbon (*Coal Gasification*). L'électrolyse de l'eau reste très minoritaire, mais trouve ses applications dans la production d'hydrogène de très haute pureté. D'autres procédés aussi divers que variés germent dans les laboratoires industriels et académiques de par le monde.

1.1.2.1 Le reformage du méthane à la vapeur

Ce procédé appelé également vaporéformage du méthane est le plus largement utilisé actuellement pour la production d'hydrogène et de *Syngas*. C'est un procédé catalytique (nickel) endothermique réalisé aux alentours de 970 à 1100 K sous 30 à 40 bars en lit fixe. D'une façon

générale, le combustible utilisé dans ce procédé doit avoir un ratio H/C élevé pour une meilleure efficacité (cas du méthane). Cependant, d'autres hydrocarbures plus lourds peuvent être utilisés. La figure 1-2 présente les principales étapes du reformage du méthane à la vapeur. Le procédé consomme de grandes quantités d'eau et, bien souvent, le CO₂ est rejeté à l'atmosphère. Une étape de *shift* permet d'optimiser la production d'hydrogène (réaction de gaz à l'eau). Cependant, les nouvelles installations incluent une étape de capture de CO₂ (discutée ci-après en 1.2). Une étape de méthanation est souvent réalisée afin de convertir les traces de CO en méthane qui pourra être recyclé et qui est plus facilement séparable de l'hydrogène.

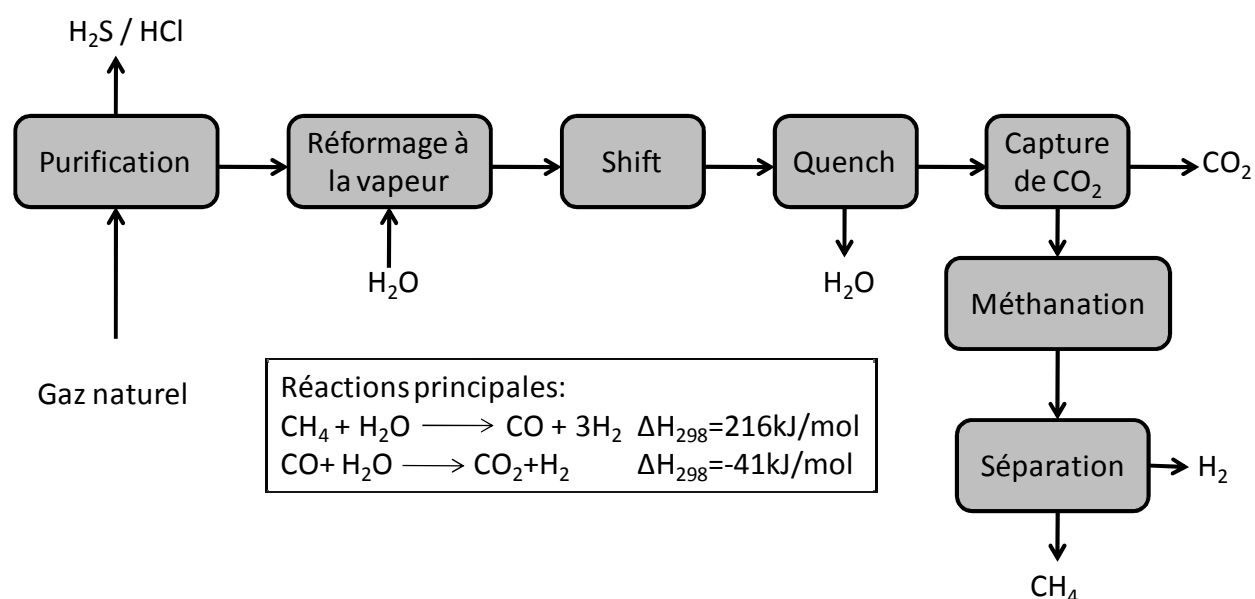


Figure 1-2 : Production d'hydrogène par reformage conventionnel du méthane à la vapeur (avec capture de CO₂)

1.1.2.2 Gazéification du charbon

Le procédé à base de charbon concurrence directement le reformage du méthane à la vapeur et est en pleine expansion. Ce procédé est plus complexe et plus "sale" que le précédent, mais a comme énorme avantage de pouvoir coproduire de l'électricité. Cependant, entre 50 % et 70 % de cette électricité sera consommée par le procédé (surtout par l'unité de séparation d'air). Les plus grosses installations peuvent produire jusqu'à 250 000 m³/h (STP) et sont souvent voisines de

gros complexes pétrochimiques. La figure 1-3 récapitule les principales étapes de la production d'hydrogène ainsi que les réactions mises en œuvre.

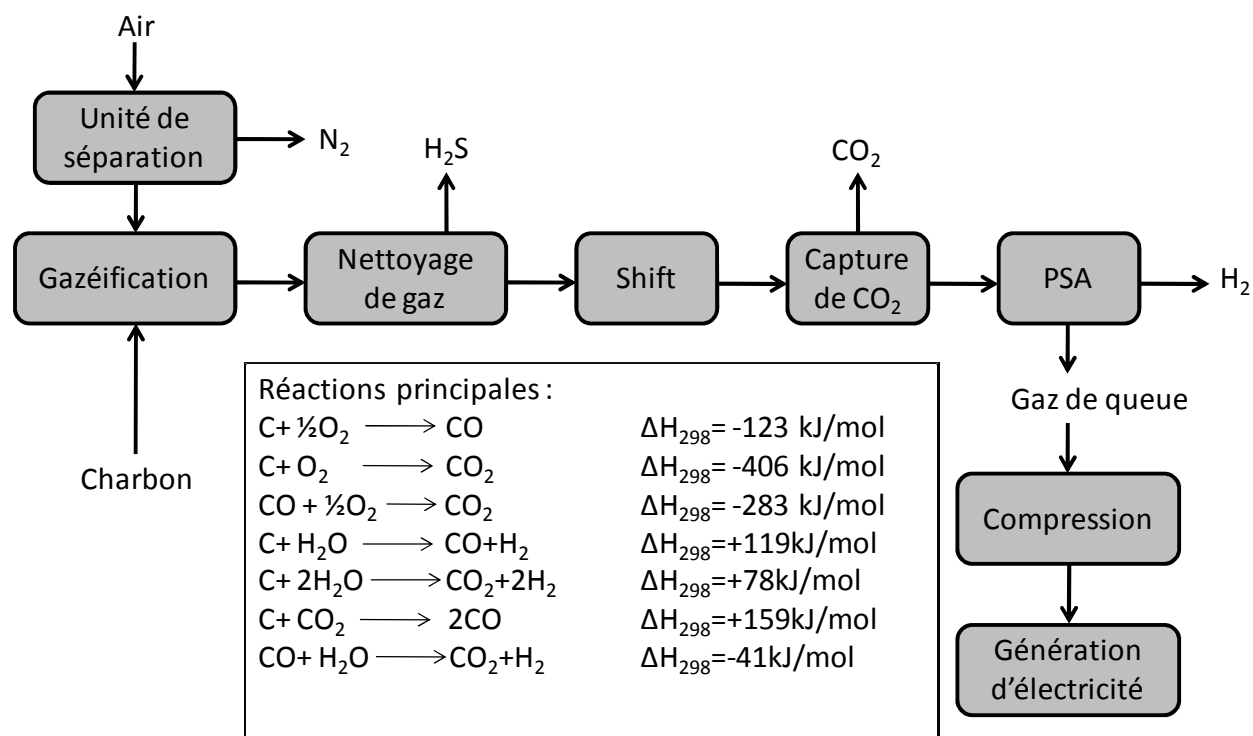
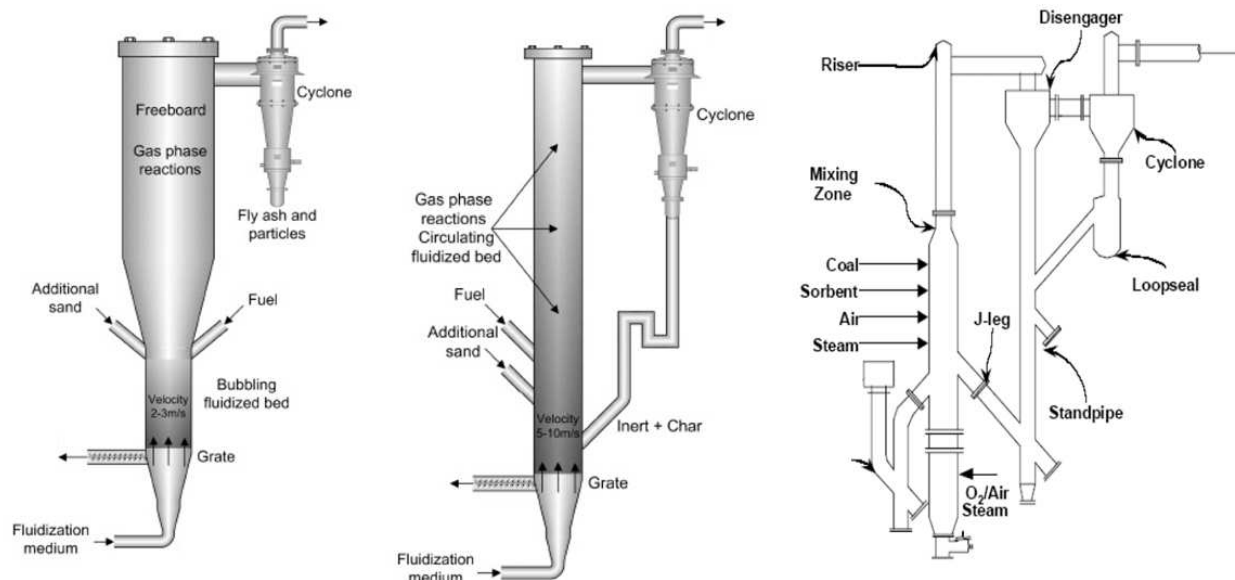


Figure 1-3 : Production d'hydrogène par gazéification conventionnelle du charbon (avec capture de CO_2)

D'un point de vue technologique, la gazéification est conduite le plus souvent en lit fluidisé (les autres technologies étant en lit fixe ou en lit entraîné sont limitées en terme de capacité) à des températures variant de 650 à 1100 °C et sous une pression de 10 à 40 bars [10]. La figure 1-4 présente les réacteurs utilisés pour la gazéification (Tiré du rapport *Technologies for Coal based Hydrogen and Electricity Co-production Power Plants with CO_2 Capture* de la Commission européenne [10]).



Réacteur lit fluidisé

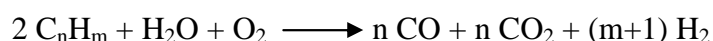
Réacteur lit fluidisé circulant

Réacteur à lit transporté

Figure 1-4 : Les principaux types de réacteurs utilisés en gazéification du charbon pour la production d'hydrogène [10]

1.1.2.3 Oxydation partielle des hydrocarbures

L'oxydation partielle des hydrocarbures est une réaction exothermique où la vapeur et l'oxygène sont introduits à pression modérée en présence ou non de catalyseur. Ce procédé est moins important que les deux décrits ci-dessus, mais est utilisé dans certaines raffineries. Il est essentiellement apprécié pour le large panel d'hydrocarbures gazeux ou liquides pouvant être utilisés (notamment les lourds issus de la raffinerie). La réaction de base est décrite comme telle :



Le désavantage principal de ce procédé est une fois encore les émissions de gaz à effet de serre liées à la production de l'hydrogène i.e. co-émission de CO et de CO₂ [11] ; outre le fait de consommer des hydrocarbures précieux pour le secteur des transports et des plastiques.

1.1.2.4 Procédé de reformage autothermique

Un autre procédé utilisé pour produire de l'hydrogène à partir de gaz naturel (par reformage à la vapeur) consiste en un reformage autothermique du méthane. La combustion directe du méthane avec l'oxygène fournira alors l'énergie nécessaire pour compenser l'endothermicité de la réaction

de reformage à la vapeur. On utilise en général une technologie à lit fixe avec un catalyseur à base de nickel, à des températures de l'ordre de 950 à 1100 °C.

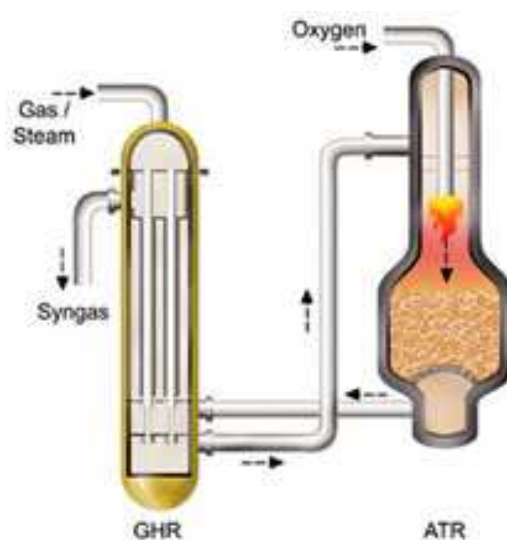
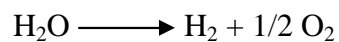


Figure 1-5 : Procédé de reformage autothermique (source : Johnson Matthey Catalysts [12])

1.1.2.5 Électrolyse et thermolyse de l'eau

La décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène s'écrit de façon triviale :



Cette décomposition nécessite un apport d'énergie (électrique ou thermique) énorme. La figure 1-6 illustre bien que cette réaction n'est possible spontanément qu'à partir de 4100 °C.

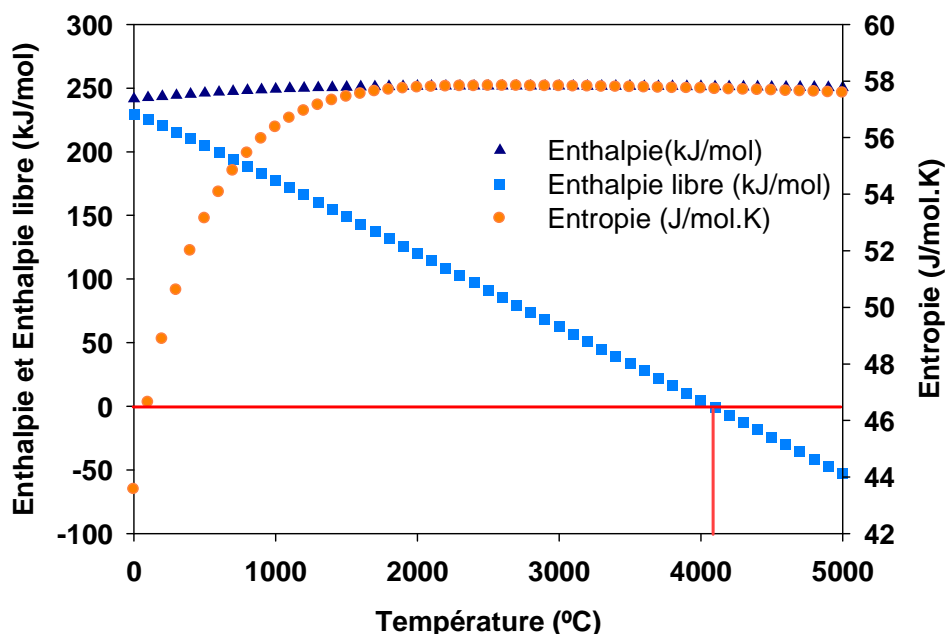
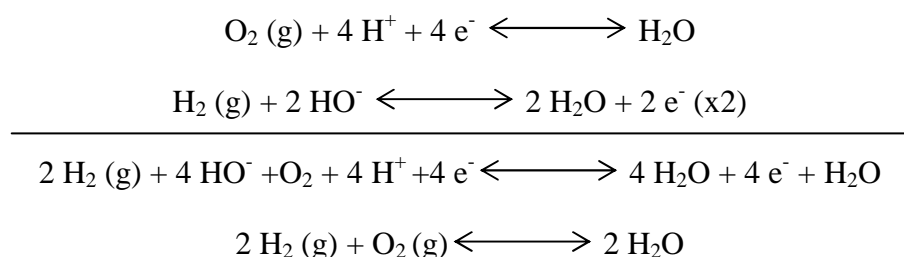


Figure 1-6 : Évolution des principales fonctions thermodynamiques avec la température pour la décomposition de l'eau

Les valeurs classiques des potentiels de cellules industrielles sont de l'ordre de 1.7 à 2.1 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70 à 85 % [13]. Les réactions électrochimiques sont les suivantes :



L'électrolyse industrielle est réalisée généralement à partir d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ou de sodium, dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement 25 % massique à 80 °C). Le coût de l'hydrogène produit localement par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité et à son mode de production. Dans le cas d'une électricité verte, ce sont les coûts en capitaux du système de production d'électricité (photovoltaïque, éolien...) qui influenceront le prix de production de l'hydrogène [14]. Dans le

cas de centrales thermiques ou nucléaires, il conviendra encore d'examiner l'ensemble du cycle de vie du procédé.

Revenons sur le côté thermique de la réaction de clivage de la molécule d'eau. Comme montré sur la figure 1-6, de très hautes températures doivent être atteintes pour produire ainsi de l'hydrogène. Des projets ont été montés afin de tirer parti de l'énergie solaire pour amorcer la réaction. Certes industriellement difficiles à mettre en œuvre, ces projets ont le bénéfice de démontrer que l'hydrogène peut être produit à partir d'eau et des rayons du soleil. Il est possible de se servir de la thermodynamique pour abaisser les températures mises en jeu, par exemple en incluant un tiers produit. On parle alors de cycles chimiques [15-17]. Un projet mené conjointement par GM, GE et des universités américaines, évalue et compare 67 différentes technologies faisant intervenir divers intermédiaires, dont l'acide sulfurique, des sulfates métalliques et des oxydes métalliques volatiles ou non [18]. Dans le cas des oxydes métalliques comme l'oxyde mixte de zinc-fer-manganèse, la température peut être abaissée à 1800 °C. Un concept de réacteur issu d'un article de Steinfield, [19] est présenté figure 1-7.

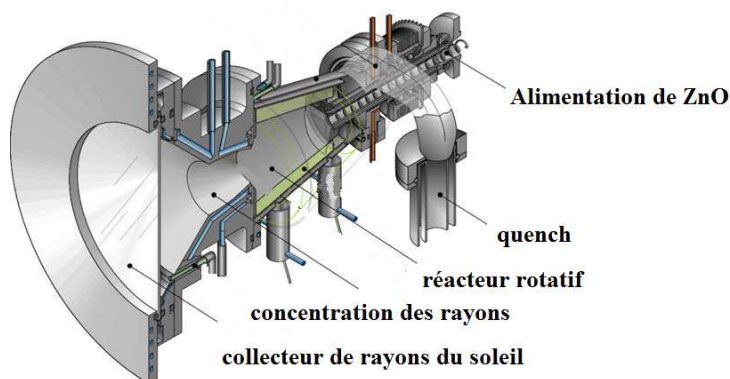


Figure 1-7 : Réacteur pour la production d'hydrogène par cycle thermochimique solaire avec de l'oxyde de zinc.

Des études sur ces cycles thermochimiques sont encore réalisées, mais leur complexité avérée devient en fait un frein au développement de cette technologie, et de moins en moins d'articles sont désormais publiés à ce sujet.

1.1.2.6 Autres voies de recherche et procédés alternatifs

La production d'hydrogène reste pour l'instant, trop liée à l'émission de gaz à effets de serre car elle est trop dépendante des ressources fossiles utilisées comme matières premières. L'utilisation

de ce gaz comme carburant doit être accompagnée d'une production massive pour répondre aux besoins énormes, tout en respectant l'environnement. Les technologies existantes sont de plus en plus optimisées et adaptées pour répondre aux contraintes environnementales.

La décomposition thermique du méthane sur nickel ou charbon actif est aussi un procédé de production d'hydrogène ne rejetant que très peu d'oxydes de carbone [20]. Le méthane est décomposé en carbone graphite et en hydrogène. Le graphite est récupéré et peut être revalorisé. Les procédés de reformage du méthane à la vapeur, d'oxydation partielle et de gazéification du charbon sont en constante évolution. Les efforts se penchent essentiellement sur la capture des oxydes de carbone dans les fumées (postcombustion – voir paragraphe 1.2).

Des recherches sont entreprises actuellement dans différents centres technologiques pour tenter de produire de l'hydrogène via de la biomasse en utilisant des procédés de gazéification et de pyrolyse propres [21]. Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. En utilisant les résidus et les pertes agricoles, ou de la biomasse spécifiquement développée pour des usages énergétiques, de l'hydrogène peut être produit par pyrolyse ou gazéification. La pyrolyse de la biomasse produit un liquide appelé biohuile, qui, comme le pétrole, contient une large gamme de composants qui pourront être séparés pour donner divers produits chimiques et carburants utilisables. Cependant, à la différence du pétrole, la biohuile contient un nombre significatif de composants oxygénés fortement réactifs dérivés principalement des hydrates de carbone et de la lignine. Ces composants peuvent être transformés en produits, y compris en hydrogène. Ces stratégies de coproduction sont conçues pour produire simultanément des produits chimiques à forte valeur ajoutée, comme les résines phénoliques, et de l'hydrogène.

Certains microbes photosynthétiques produisent de l'hydrogène au cours d'activités métaboliques, à partir d'énergie solaire. En utilisant des catalyseurs appropriés, le rendement de production d'hydrogène peut atteindre 24 % [22]. De nombreux espoirs résident dans le procédé photobiologique, mais celui-ci devra surmonter, pour être efficace, la limitation de la sensibilité des enzymes vis-à-vis de l'oxygène. Les chercheurs tentent de résoudre ce problème en recherchant des organismes naturels plus tolérants envers l'oxygène. Une autre solution réside dans la création de nouvelles formes génétiques d'organismes végétaux pouvant continuer à produire de l'hydrogène en présence d'oxygène.

1.2 Procédés de capture et de stockage du CO₂

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la production d'hydrogène est la plupart du temps intimement liée à l'émission de CO₂. Le tableau suivant récapitule les émissions de dioxyde de carbone associées à la production d'un kilogramme d'hydrogène.

Tableau 1-1 : Émission de CO₂ reliée à la production d'hydrogène suivant le procédé.

Procédé	Matière première	H ₂ de H ₂ O (%)	CO ₂ /H ₂ O	Émission de CO ₂ par kg de H ₂ produit
Reformage à la vapeur	Méthane	50	0,25	7,33 kg
	Éthane	57,1	0,29	8,38 kg
	Pentane	62,5	0,31	9,17 kg
	Naphta	64,51	0,32	9,46 kg
Gazéification du charbon	Charbon	0	0,9	29,33 kg
Oxydation partielle des hydrocarbures	Octane	5,3	0,42	12,35 kg
Électrolyse	Eau	100	0	0 kg

Ce tableau indique également la proportion des atomes d'hydrogène venant de l'eau comparativement à ceux provenant de combustibles organiques.

Trois grands types de procédés se partagent le haut du tableau en termes de technologie de capture de CO₂ (communément appelées CCS en anglais) : les techniques de précombustion, l'oxycombustion et la postcombustion. La figure 1-8 récapitule les étapes de chacun des procédés de capture de CO₂.

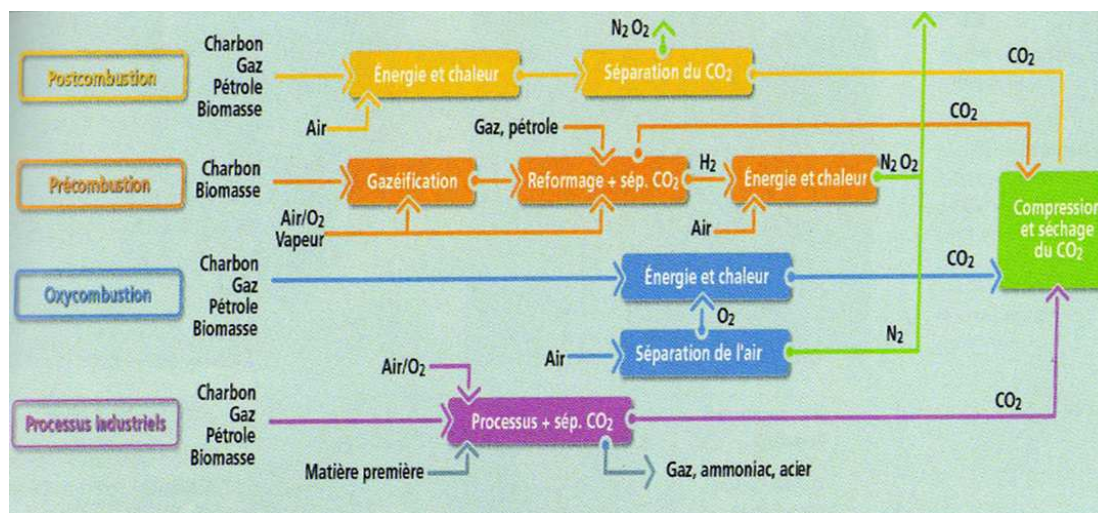


Figure 1-8 : principaux procédés et systèmes de captage du CO₂ (source IFP [2])

La figure 1-9 fait état des technologies actuelles et futures en fonction de l'investissement additionnel prévu pour mettre en œuvre ces procédés.

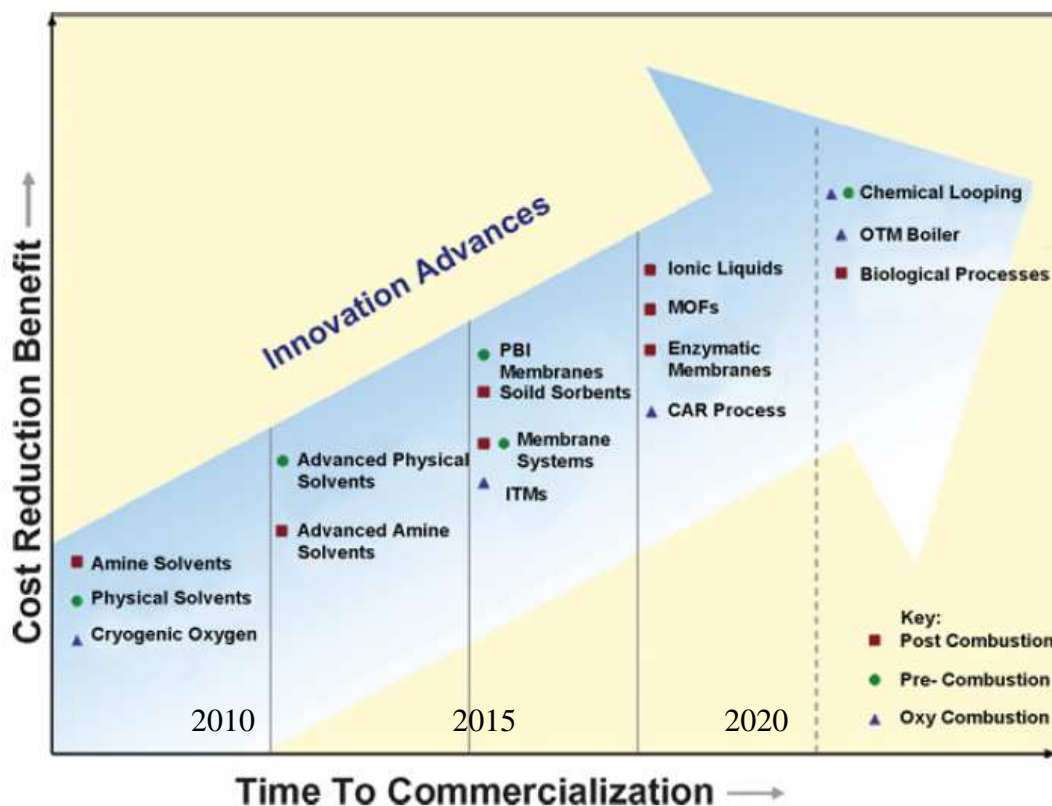


Figure 1-9 : Procédés innovants pour la capture du CO₂ – adapté de Figueiroa et al. [23]

Sans surprise, l'oxycombustion basée sur l'alimentation d'oxygène pur dans le réacteur se trouve être la technologie la plus coûteuse, bien que bien maîtrisée depuis des années. À l'autre extrême se retrouve la boucle chimique.

1.2.1 Les techniques de capture en précombustion

La technique de captage de CO₂ en précombustion consiste à enlever le dioxyde de carbone avant la combustion. Le combustible est alors converti en gaz de synthèse par vaporéformage ou oxydation partielle (procédés détaillés en 1.1). Ce procédé est mature et peut facilement être intégré à des installations existantes (exemple : usine de Beulah en Dakota du nord) [2].

La technologie majeure en précombustion consiste à utiliser des cycles de gazéification combinés à une étape de réaction de gaz à l'eau [23]. C'est alors l'hydrogène chaud qui est produit et utilisé directement pour générer de l'énergie.

Une autre voie de recherche est l'utilisation de solvants physiques. Ceux-ci absorbent le CO_2 de façon sélective en l'absence de réaction chimique. On utilise des matériaux comme le carbonate de propylène ; cependant ces solvants physiques restent chers et limités par les températures et pressions usuelles des procédés de combustion.

L'usage de membranes polymériques entre également dans les techniques de précombustion. Ces membranes ont la particularité (et l'avantage) de ne pas nécessiter d'apport d'énergie et demandent peu d'entretien. Une membrane faite de polybenzimidazole a démontré des propriétés intéressantes de résistance au soufre à plus de 250 °C pendant plus de 400 jours [23].

La précombustion est souvent coûteuse, mais certaines technologies ont l'avantage d'être bien maîtrisées et facilement intégrables aux procédés actuels.

1.2.2 Les techniques de capture en postcombustion

La postcombustion est sans doute l'ensemble de technologie le plus mature. En effet, c'est à cause des normes environnementales imposées par les gouvernements que les compagnies exploitantes ont dû installer des pièges à CO_2 sur leurs effluents. Les installations primaires étant déjà en place, les contraintes de temps et d'argent ont fait progresser les entreprises au rythme des nouvelles normes.

Le défi est alors de capter le CO_2 dilué (souvent moins de 15 %) dans les fumées de combustion. Le procédé le plus commun est le captage par des bains azotés capables de récupérer plus de 350 tonnes de CO_2 par jour avec une efficacité de 95 %. D'autres solvants comme des carbonates de potassium, ou des solutions ammoniacales peuvent être utilisés.

L'industrie emploie largement les procédés de Rectisol® (solvant = méthanol liquide) et Selexol® (solvant = ester diméthylque et macrogol) licenciés par Lurgi, pour le nettoyage des gaz effluents. Le CO_2 peut être récupéré par ces procédés.

Les membranes peuvent également être utilisées pour séparer le dioxyde de carbone du reste des fumées. Il en existe une grande variété parmi lesquelles certaines à base de silice, de zéolithes, de copolymères ou encore de nanomatériaux.

D'autres procédés sont envisagés et font intervenir le cycle du calcium ou la cryogénie [2]. Suivant le type d'industrie et la vétusté des installations, différentes options peuvent être offertes afin de réduire les coûts sur le procédé. Les technologies de captage de CO₂ en postcombustion représentent généralement entre 20 et 25 % du coût global du procédé. La triste conséquence de ce surplus d'investissement dans les pays où les normes environnementales sont les plus strictes est que les nouvelles installations sont délocalisées afin d'échapper à ces coûts additionnels. Dans le pire des cas, des installations sont arrêtées et des emplois sont alors perdus. On voit ici l'impact socio-économique énorme que représente la capture de CO₂ dans la mesure où les normes en termes de rejet ne sont pas uniformisées à travers le monde.

1.2.3 L'oxycombustion

La technologie d'oxycombustion est encore au stade de la démonstration. L'objectif de ce nouveau type de combustion est de concentrer le CO₂ en sortie de chaudière. Nous avons vu que la problématique de la postcombustion était d'aller chercher le CO₂ dilué dans les fumées. L'oxycombustion présentée en figure 1-10 utilise de l'oxygène pur à la place de l'air et ceci engendre deux avantages majeurs :

- les gaz effluents seront constitués de CO₂ et d'eau essentiellement. Une simple condensation d'eau suffira pour obtenir le dioxyde de carbone pur et prêt pour stockage.
- l'azote introduit en combustion classique (79 % de l'air) agit comme ballast thermique inerte. Il sera donc possible de diminuer la taille des installations (à capacité équivalente) et d'augmenter les rendements thermiques. De plus, la formation de NO_x thermiques ne sera plus un souci.

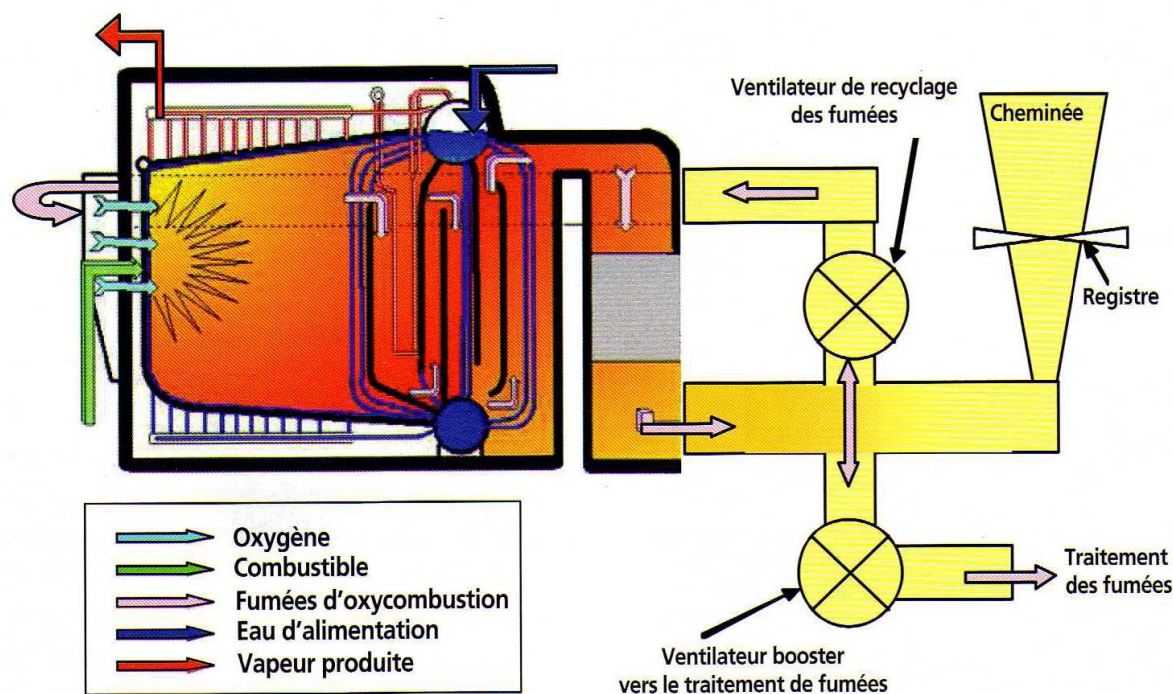


Figure 1-10 : Schéma de l'installation de captage par oxycombustion opérée par Total à Lacq en France (source IFP [2])

L'oxycombustion a également l'avantage de pouvoir être adaptée sur une installation existante. Le problème évident de l'oxycombustion est l'apport en oxygène pur. Outre les dangers d'explosion, les coûts d'une unité de séparation d'air classique par voie cryogénique peuvent représenter 15 % de la production en électricité d'une centrale d'oxycombustion. Une technologie naissante dite *en boucle chimique* pourrait alors éviter d'avoir à séparer l'oxygène de l'air.

1.2.4 L'enfouissement géologique du CO₂

Que faire du CO₂ capté par ces technologies coûteuses? C'est la question qui est en fait primordiale, car toute la technicité mise en œuvre pour capter le CO₂ ne servirait alors à rien. Il est maintenant établi que la voie la plus prometteuse de stockage de CO₂ est l'enfouissement dans le sous-sol sous forme de CO₂ supercritique. Des gisements naturels de CO₂ existent d'ailleurs de par le monde, et ce sont eux qui donnent les eaux carbogazeuses naturelles (Perrier / Badoit ...). Pour atteindre cet état (31 °C / 73 bars), il faut injecter le CO₂ au-delà de 800 m de profondeur, ainsi, il sera dans un état dense qui occupera un volume minimal. La géologie et la nature des sols

auront une importance toute particulière pour que le CO₂ ainsi stocké ne s'échappe pas. Des expériences sont en cours en France, sur le site de Lacq dans les Pyrénées.

Le CO₂ est capté depuis la chaudière d'oxycombustion puis transporté sur 27 km par pipeline pour être compressé et enfoui à 4500 m de profondeur. Le reportage de Yann Dieuaide sur le projet de capture de CO₂ à Lacq (accessible en ligne sur le site de la Télévision Suisse Romande - Émission Nouvo [24]) soulève les différents aspects controversés de ce projet (fuites / intérêts économiques des vendeurs de charbon et de combustibles fossiles ...).



Figure 1-11 : Installations et captage de CO₂ à Lacq en France - source Total [25]

Il est possible d'injecter le CO₂ pour y déloger autre chose comme du pétrole ou du gaz naturel. Certains gisements retrouvent d'ailleurs une nouvelle jeunesse puisque l'injection de CO₂ a permis d'aller chercher au fond des réservoirs, une fraction du pétrole qui était économiquement non rentable à exploiter avec les technologies de forage habituelles (*Enhanced Oil Recovery*).

La figure ci-dessous représente les différents types d'injection possibles pour un stockage dans diverses couches géologiques.

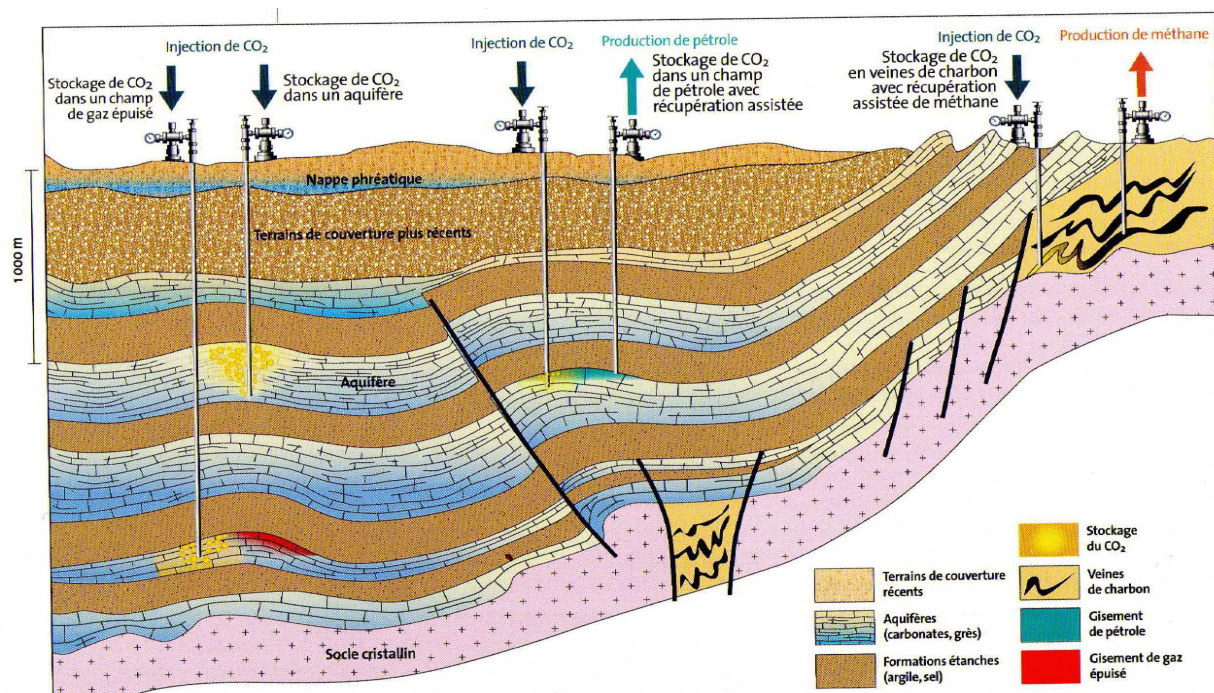


Figure 1-12 : différents types de stockage géologique de CO₂ (source IFP [2])

Les trois techniques illustrées figure 1-12 sont autant d'options pour stocker durablement le CO₂ et rentabiliser cette opération coûteuse en terme d'exploration, de forage et d'opération (transport et compression).

Trois types de formations géologiques dans lesquelles peut être emprisonné le CO₂ sont privilégiés :

- les aquifères profonds : le CO₂ peut être injecté dans ces énormes réservoirs dont l'espace poreux contient de l'eau très salée. Ils offrent des capacités de stockage énormes. Les géologues ont évalué que les capacités d'entreposage seraient dix fois supérieures au volume total des réservoirs de pétrole ou de gaz (10 000 milliards de tonnes à comparer avec les 27 milliards de tonnes de CO₂ émises par l'homme chaque année toutes sources confondues) [2] . La figure ci-dessous présente une carte des bassins sédimentaires dans le monde.

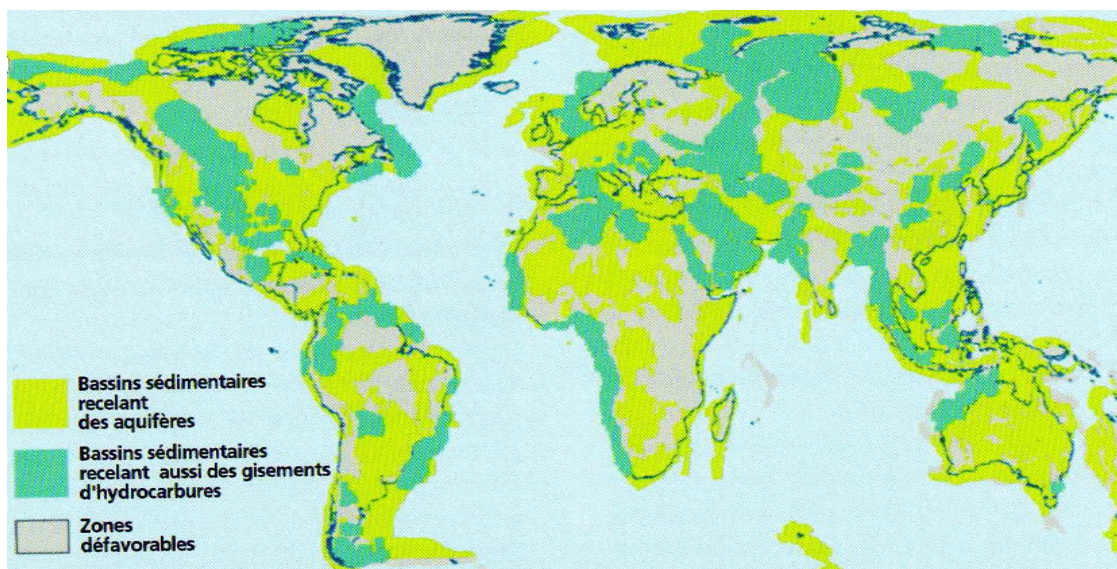


Figure 1-13 : Carte des bassins sédimentaires (source IFP [2])

- les gisements de pétrole et de gaz : cette solution est issue du procédé bien connu du *Enhanced Oil Recovery* pour améliorer la productivité des puits de pétrole. Ces réservoirs sont la preuve que les gaz ont été retenus de façon hermétique pendant des millions d'années. Cependant, leur disparité dans le monde est très inégale et on estime leur capacité totale de stockage à 930 milliards de tonnes de CO₂.

- les veines de charbon : ce type de stockage permettrait de produire du méthane qui serait piégé dans les veines de charbon. Les capacités de stockage sont évaluées à 40 milliards de tonnes.

D'une façon globale, beaucoup reste à faire pour prouver la faisabilité de l'enfouissement en sous-sol du CO₂ et ce, à l'échelle mondiale. Les axes de recherche actuels se tournent vers les modélisations de gisement naturel (pression / température / chimie des sols), vers l'exploration et l'identification de nouveaux gisements et vers la maîtrise des impacts sur l'environnement (monitoring / dose permissible de fuite / diffusivité du CO₂ dans les roches / interactions avec les résidus de charbon ou pétrole ou autres substances). Les premiers essais réalisés en France et aux États-Unis ont soulevé une crainte des populations qui vivent aux alentours des lieux d'enfouissement. Encore une fois, la pénétration de la technologie dans la société se heurte à de la résistance plus ou moins informée, mais à qui il faudra de toute façon rendre des comptes. Les détracteurs avancent quant à eux, que toute la chaîne de la capture de CO₂ n'est qu'un argument

de plus pour faire gonfler les profits des compagnies pétrolières ou gazières tout en redorant leur image de marque ...

1.3 Le procédé de la boucle chimique

La combustion en boucle chimique (CBC) est une nouvelle technologie de combustion avec séparation inhérente du CO_2 . Cette technique implique l'utilisation d'un porteur d'oxygène transférant l'oxygène depuis l'air jusqu'au combustible. Par conséquent, et c'est l'avantage de la CBC, il n'y a pas d'air à l'endroit même de la combustion. Ainsi, les produits de la combustion (CO , CO_2 , H_2 et H_2O en proportions variables selon les paramètres du procédé) ne sont pas mélangés à l'air. Aucun procédé de captage de CO_2 (postcombustion) n'est alors à envisager. Cette technologie s'appuie sur deux réacteurs opérés en lits fluidisés reliés entre eux - lits fluidisés circulants - pour gérer l'apport d'oxygène (voir figure 1-14) :

- un réacteur de combustion où le porteur d'oxygène (MeO_x / Me) est réduit en cédant les atomes d'oxygène nécessaires à la combustion;
- un réacteur ré-oxydant le porteur d'oxygène dans l'air.

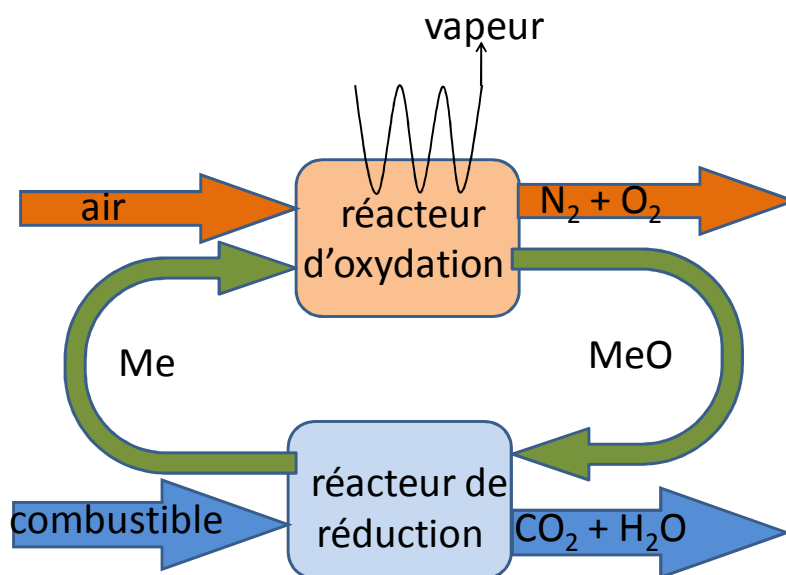
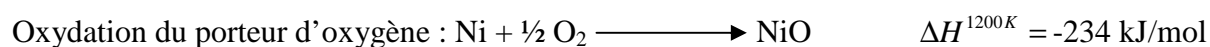
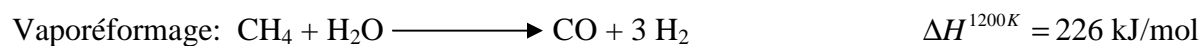
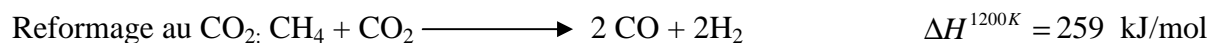
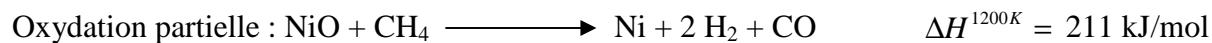


Figure 1-14 : Schéma de principe du fonctionnement de la combustion en boucle chimique

Les réactions chimiques globales mises en jeu intervenant en CBC sont les suivantes (exemple avec CH_4 et NiO comme porteur d'oxygène):



Le bilan global d'énergie est exothermique (production de chaleur utile pour compenser les éventuelles endothermicités des réactions et pour la cogénération d'électricité).

Un premier design d'un ensemble de deux réacteurs à lits fluidisés a été proposé par Lyngfelt et al. [26].

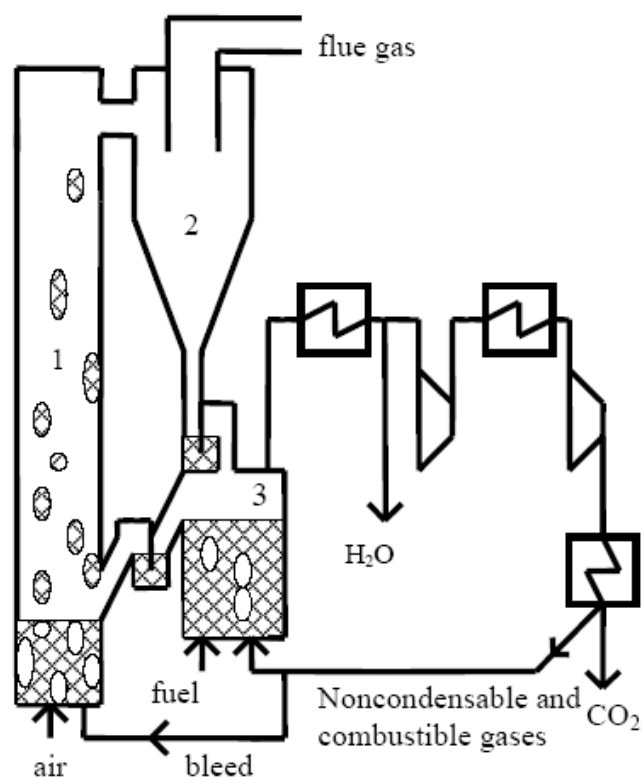


Figure 1-15: Schéma du procédé de combustion en boucle chimique à lits fluidisés circulants [26]

Dans ce design présenté figure 1-15, le réacteur lit fluidisé (1) fonctionne à haute circulation d'air où les porteurs d'oxygène sont transportés par un mélange d'air et de vapeur jusqu'au sommet du réacteur. Ils sont ensuite transférés dans le réacteur de réduction du combustible (3) via un cyclone (2). Le réacteur d'oxydation du combustible (3) est également un lit fluidisé, mais où la turbulence est moins élevée que dans l'autre réacteur. Les porteurs d'oxygène sont réacheminés au réacteur à air (1) par une conduite type trop plein.

Après condensation de l'eau des gaz d'échappement, le CO_2 est comprimé et refroidi.

Il apparaît évident que le rôle des porteurs d'oxygène est primordial (voir § 1.3.2.1.). Le débit d'oxygène est donc régulé par le débit de porteur d'oxygène entrant dans le réacteur à combustible (3). La combustion se déroule en général entre 973 K et 1400 K suivant les applications et la nature des porteurs d'oxygène.

1.3.1 La boucle chimique : une technologie issue des lits fluidisés circulants

Les premiers lits fluidisés sont apparus dans les années 1940 pour le craquage catalytique des hydrocarbures (plus connu sous l'acronyme FCC pour *Fluid Catalytic Cracking*). Ce procédé a été le précurseur des premiers lits fluidisés circulants dans les années 70, notamment pour calciner l'alumine [27]. Le lit fluidisé circulant a vu le jour par la nécessité de faire circuler un solide entre deux zones réactionnelles. Suivant les besoins, ces lits fluidisés circulants peuvent adopter diverses configurations.



DuPont's CFB Plant, Asturias, Spain

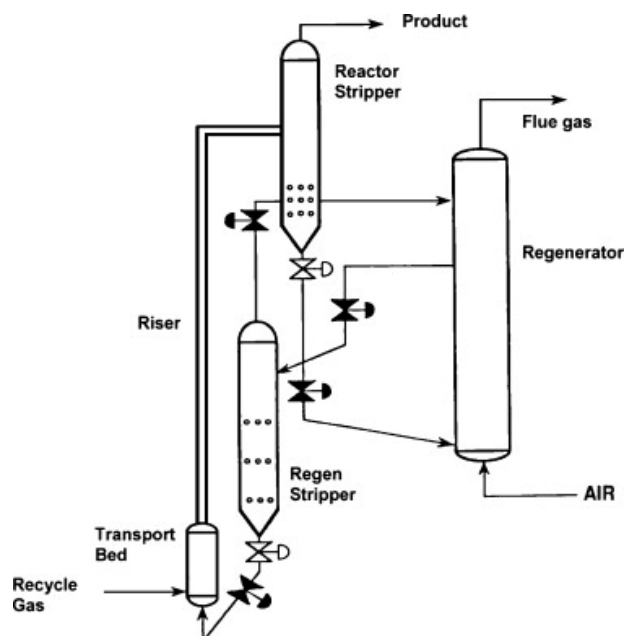


Figure 1-16 : Lits fluidisés circulants de DuPont pour la production d'anhydride maléique – à gauche une photo de l'installation commerciale et à droite le schéma du pilote [3, 28].

La plupart des applications commerciales est reliée au raffinage des hydrocarbures, néanmoins certains procédés chimiques se sont inspirés des technologies pétrolières à lits circulants, comme par exemple le procédé de production d'anhydride maléique par oxydation partielle du n-butane développé par DuPont [29]. Ce procédé est considéré comme l'un des seuls de taille industrielle à être basé sur des cycles d'oxydoréduction. En effet, un catalyseur à base de vanadium circule entre deux réacteurs pour apporter l'oxygène nécessaire à l'oxydation partielle et sélective du n-butane en anhydride maléique (voir figure 1-16). La CBC est basée sur les mêmes principes que le procédé développé par DuPont. Durant la première conférence internationale sur la boucle chimique à Lyon en février 2010, les experts présents ont souligné les similarités entre les deux procédés et ont prévu que la boucle chimique traverserait les mêmes difficultés techniques (opération sous pression – perte de solide par attrition – hydrodynamique compliquée – évaluation des cinétiques de réaction – transfert de chaleur – séparation des gaz entre les réacteurs – sélectivité) [3]. Depuis les travaux du professeur Ishida dans les années 95 [30], les publications scientifiques sur le sujet se sont multipliées et même accélérées depuis le début des années 2000 (voir figure 1-17), et témoignent de l'engouement grandissant pour cette technologie prometteuse.

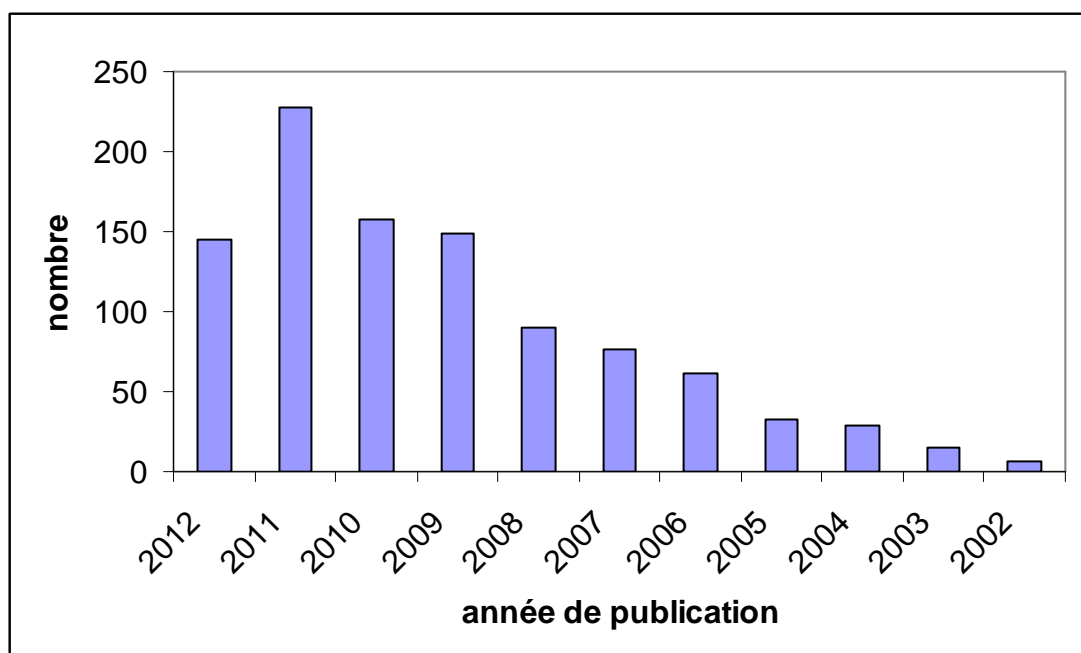


Figure 1-17 : nombre de publications par année ayant comme mot clé *Chemical Looping* depuis 2002, référencées dans les bases de données Inspec, Compendex et Referex (source Chemical Engineering Village en date du 24 Septembre 2012 [31])

1.3.2 État actuel de la technologie en boucle chimique

1.3.2.1 Les porteurs d'oxygène

Richter et Knoche, pères fondateurs de la CBC dans les années 1980 [32], ont de suite identifié le porteur d'oxygène comme étant la clé de voute du procédé. Les particules doivent présenter un certain nombre de propriétés pour être candidates au titre de porteur d'oxygène :

- haute réactivité envers l'oxydant et le combustible réducteur
- bonne résistance mécanique
- fabrication la moins chère possible
- toxicité faible
- facilement fluidisable et stable au cours de cycles redox à hautes températures
- rapport masse d'oxygène transférable sur masse totale du porteur la plus haute possible.

Un nombre assez important d'oxydes de métaux de transition a été testé avec plus ou moins de succès : Cu, Cd, Ni, Mn, Co et Fe. Souvent, ces oxydes sont supportés sur des composés inertes qui améliorent la surface disponible et leur résistance à l'attrition. Ils permettent aussi de conserver la structure des pores au sein de la particule ce qui empêche la migration des atomes métalliques à la surface. Ce phénomène est connu sous le nom de *sinterring* et conduit à une désactivation rapide et irréversible de la particule.

Chacun de ces oxydes présente des qualités et des défauts en terme de performance, de transport d'oxygène, de toxicité et/ou de coût. Notons que les plus performants et les plus cités dans la littérature sont les systèmes NiO/Ni et CuO/Cu [33]. Adanez et al. ont publié un article comparant 240 porteurs à base de Ni, Fe, Cu et Mn supportés sur Al₂O₃, sépiolite (argile), SiO₂, TiO₂ ou ZrO₂ [34]. Le Tableau 1-2 rassemble les différentes caractéristiques de systèmes redox. Les points de fusion sont tous au dessus de 1000°C. Une règle usuelle en métallurgie est qu'un métal a tendance à ramolir à 90% de son point de fusion. Le cuivre métallique ne devra donc pas être exposé à des températures supérieures à 900 °C. Les capacités théoriques R₀ sont indiquées ainsi que les données thermodynamiques (enthalpie libre, chaleur de réaction et équilibre thermodynamique) de la réaction entre l'oxyde et le méthane.

Tableau 1-2 : Caractéristiques intrinsèques de plusieurs candidats porteurs d'oxygène

Systèmes red / ox		Point de fusion (°C)		R ₀	ΔH à 800°C	ΔG à 800°C	log Keq à 800 °C
CuO	Cu	1446	1085	0.20	-50.8 kJ/mol	-139.8 kJ/mol	27.3
CuO	Cu ₂ O	1446	1235	0.10	-34.1 kJ/mol	-85.0 kJ/mol	33.1
Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	1565	1597	0.03	20.5 kJ/mol	-59.1 kJ/mol	23.0
Fe ₂ O ₃	FeO	1565	1377	0.10	76.5 kJ/mol	-47.3 kJ/mol	9.2
Mn ₃ O ₄	MnO	1562	1842	0.07	27.5 kJ/mol	-102.5 kJ/mol	20.0
Mn ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	1347	1562	0.03	-36.4 kJ/mol	-63.8 kJ/mol	37.0
NiO	Ni	1955	1455	0.21	34.8 kJ/mol	-57.8 kJ/mol	11.0
CoO	Co	1830	1495	0.21	32.3 kJ/mol	-41.5 kJ/mol	8.1
Co ₃ O ₄	CoO	1396	1830	0.07	1.3 kJ/mol	-177.5 kJ/mol	34.0

Les porteurs à base de nickel sont utilisés à haute température (700 – 1100 °C) et donnent de très bonnes performances en terme de conversion du méthane. NiO pur a été testé [35] et comparé avec NiO supporté sur inerte (zirconium stabilisé). NiO supporté a donné de très bons résultats et a permis une oxydation très rapide du méthane. Dans la plupart des études, la conversion du méthane avoisine les 100 % lorsque NiO est utilisé. L'aspect énergétique des réactions est aussi favorable à l'oxyde de nickel puisque la différence d'enthalpie entre la réduction et l'oxydation

(avec CH_4 et air) est exothermique. Le nickel bien que largement utilisé dans l'industrie pétrochimique, est souvent décrié pour sa toxicité.

Les oxydes à base de cuivre (CuO) ont, eux, la plus grande capacité de transport d'oxygène. De plus, les conversions observées dans le cas du méthane et autres hydrocarbures gazeux sont quasi-complètes. Le seul problème de l'oxyde de cuivre est qu'il agglomère lorsqu'il est utilisé à plus de 10 % massique sur un support. Cette limitation est majeure puisque cela limite l'usage de hautes températures, mais des travaux sont toujours en cours pour investiguer des solutions alternatives.

Les porteurs à base de fer sont un peu moins étudiés même s'ils présentent de bonnes qualités. Leurs prix, leurs résistances mécaniques et leur haute réactivité tant en oxydation qu'en réduction en font des candidats idéaux. Le problème de l'agglomération a cependant ralenti les recherches sur ce porteur.

Les porteurs à base de manganèse sont quant à eux, une classe en dessous des trois cités plus haut. Les conversions atteintes ne sont jamais aussi hautes envers le méthane. Cependant, d'autres applications pourraient ramener cet oxyde au premier plan comme par exemple, la combustion de *Syngas*. On rapporte une conversion de 99.9% en oxydant CO/H_2 sur $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mg-ZrO}_2$ à 800-950°C [36]. Le tableau 1-3 liste les principaux porteurs d'oxygène étudiés durant les dernières années.

Les porteurs à base de cobalt sont les moins étudiés. Les hautes températures et les faibles conversions reportées en font un candidat de deuxième plan.

Tableau 1-3 : Récapitulatif des porteurs d'oxygène utilisés en boucle chimique [33, 34, 37-43]

Couple redox	Support	T (°C)	Combustible	Ro	Référence
CuO/Cu				20.1	
	Al_2O_3	800 - 900	CO		Chuang, 2008 [38]
	SiO_2	950	CH_4		Adanez, 2004 [34]
	TiO_2	950	CH_4		Adanez, 2004 [34]
	CuFeAlO_4	800 - 850	CH_4		Adanez, 2004 [34]
	ZrO_2	885 - 985	Coke		Mattisson, 2009 [42]
	MgAl_2O_4	800	$\text{CH}_4 / \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$		Zafar, 2005 [33]
CuO/ Cu_2O				10.1	

	X		Coke		Mattisson, 2009 [42]
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄				3.3	
	SiO ₂	950 - 1100	CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	TiO ₂	950 - 1300	CH ₄		Adanez, 2004 [34]
Mn ₃ O ₄ /MnO				7	
	SiO ₂	950	CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	ZrO ₂	1100 - 1300	CH ₄		Adanez, 2004 [34]
Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄				9.2	
	Mg-ZrO ₂	800 - 1000	CH ₄		Zafar, 2007 [37]
	X	900	Coke		Mattisson, 2009 [42]
Fe ₂ O ₃ /FeO				10	
	Al ₂ O ₃		CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂		CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	SiO ₂	950 - 1100	CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	TiO ₂	950 - 1300	CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	ZrO ₂		CH ₄		Adanez, 2004 [34]
NiO/Ni				21.4	
	Al ₂ O ₃		CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂		CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	SiO ₂	950 - 1300	CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	TiO ₂	950 - 1300	CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	ZrO ₂		CH ₄		Adanez, 2004 [34]
	NiAl ₂ O ₄	800 - 1000	CH ₄ / CH ₄ +H ₂ O		Chandel, 2009 [39]
	MgAl ₂ O ₄	900	CH ₄		Zafar, 2007 [44]
CaS/CaSO ₄				47	
	X	900 - 950	CO/H ₂		Shen, 2008 [40]
CoO ₃ /CoO				29.3	
	X				Mattisson, 2009 [42]
CoO/Co				21.4	
	X	1000	CO /CH ₄ / H ₂		Svoboda, 2008 [41]
Co ₃ O ₄ /CoO				6	
	X	1000	CO/CH ₄ /H ₂		Svoboda, 2008 [41]
Co-Ni/CoO-NiO					

	Al ₂ O ₃	550 – 650	H ₂ /CH ₄		Hossain, 2010 [45]
La _x Sr _{1-x} Fe _y Co _{1-y} O ₃					
		900	CH ₄ / CO		Rydèn, 2008 [43]
Na/Na ₂ O (théorique)					
	X	1600	Coke		McGlasham, 2011 [46]
Ni/Cu nano					
	Céramique	700 - 1000	CO / H ₂		Solunke, 2009 [47]

Notes :

(1) $R_O = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}}$; cette capacité est théorique et calculée en supposant que la réaction de réduction totale

(2) X signifie non supporté

Les coûts associés aux porteurs ne sont pas négligeables. L'étude de minerais naturels comme porteur d'oxygène intéresse les groupes de recherche. [48] Leurs bas coûts compensent leur faible capacité de transport d'oxygène. L'ilménite, un oxyde de fer et de titane, est de plus en plus mise en lumière malgré de graves problèmes d'agglomération. [49, 50] Ce sont les minerais à base d'oxyde de fer et de manganèse qui semblent fournir les meilleures performances à plus bas coûts. [48-52] À l'heure actuelle, aucun minerai naturel n'est cependant aussi performant que les porteurs d'oxygène de synthèse type NiO/NiAl₂O₄, mais la recherche continue.

Les performances des porteurs d'oxygène sont en général testées par analyse thermogravimétrique (ATG), avant de passer en réacteur. Outre leurs propriétés physiques intrinsèques (résistance mécanique et capacité théorique de transport d'oxygène), on mesure leurs habilités à oxyder du méthane et du *Syngas* (H₂+CO). En règle générale, les températures atteintes sont assez élevées et varient suivant les porteurs entre 700 et 1100 °C.

1.3.2.2 Fabrication des porteurs d'oxygène de synthèse

Diverses techniques assimilables à celles utilisées pour la préparation des catalyseurs hétérogènes sont employées pour la préparation des porteurs d'oxygène. On parle notamment d'imprégnation humide, d'imprégnation sèche, de coprecipitation ou encore de mélange mécanique entre un précurseur et un support [53]. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les porteurs d'oxygène tirent leurs propriétés particulières de leur composition et souvent de leur méthode de préparation.

1.3.2.3 Les types de réacteurs

La plupart des études s'accordent pour dire qu'un procédé en lits fluidisés circulants est le meilleur choix pour la CBC. Cette technologie est souvent appliquée aux techniques de combustion et se présente dans sa forme la plus simple par deux réacteurs reliés par le haut et par le bas (un *riser* et un *downcomer*). Les applications actuelles nécessitent des vitesses très élevées dans le *riser* (jusqu'à 10 m/s) [54]. La grande majorité des lits fluidisés circulants à échelle commerciale est dédiée au cracking catalytique (FCC) [55], à la gazéification du charbon ou au traitement de minerais (désulfuration / métallisation de l'ilménite) [56]. D'autres procédés comme l'oxydation partielle d'hydrocarbure (propane / butane) voient le jour [57-59] et sont semblables à ce que pourrait être le procédé de CBC. Un porteur d'oxygène circule entre les lits pour, tour à tour, donner et reprendre des atomes d'oxygène. Ces procédés sont rarement opérés sous pression. Néanmoins, DuPont a commercialisé le procédé (déjà mentionné) sous pression modérée de production d'acide maléique à partir de butane où un solide de phosphate de vanadium subit des cycles d'oxydoréduction [29, 54]. Arkema a commercialisé un procédé similaire pour la production d'acide acrylique à partir de propane [57].

De plus en plus proche de l'étape commerciale, la combustion en boucle chimique suscite l'intérêt des chercheurs dans divers domaines. Les principales difficultés d'une technologie impliquant des lits fluidisés circulants sont la séparation des gaz au niveau du changement de réacteur et les coûts d'opération. Le design des réacteurs en est un des plus flagrants exemples. Des procédés en lits fixes voient le jour afin de contourner le problème de la séparation des gaz entre les deux réacteurs. On alterne alors les phases d'oxydation et de réduction [60] sur un lit de porteur d'oxygène tel que présenté figure 1-18.

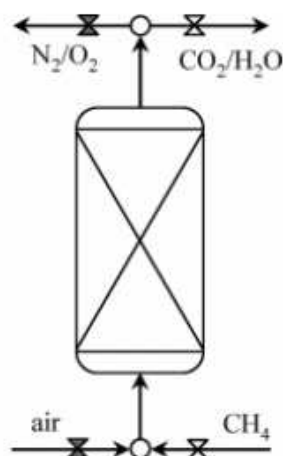


Figure 1-18 : Technologie en lit fixe pour la combustion en boucle chimique [60]

Les caractéristiques des porteurs ne seront alors pas les mêmes et on peut envisager d'autres oxydes métalliques qui posaient des problèmes en lit fluidisé. Un autre avantage est qu'il est plus facile de travailler sous pression en lit fixe que sur un procédé à lits fluidisés circulants. Le transfert de chaleur par contre sera forcément moins performant que pour un lit fluidisé. Un autre design innovant a été étudié par Dahl et al. [61]. Celui-ci décrit un réacteur à lit tournant qui est successivement exposé au méthane, à un inerte et à l'air (voir figure 1-19). Les gaz sont introduits de façon radiale dans le but de minimiser les mélanges.

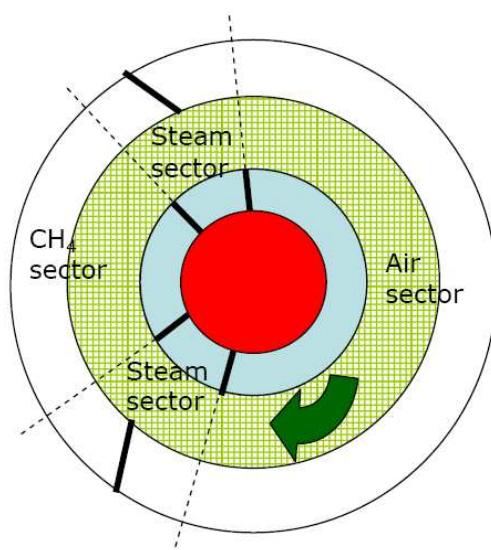


Figure 1-19 : Schéma du réacteur tournant proposé pour la combustion en boucle chimique [61]

Une autre technologie développée par l'IFP fait état d'un réacteur rotatif semblable à ce qui a été publié par Dahl. Un monolithe sert de support les oxydes métalliques disposés en lit fixe. On produit alors un courant d'air chaud qui servira pour la production d'électricité (voir figure 1-20)

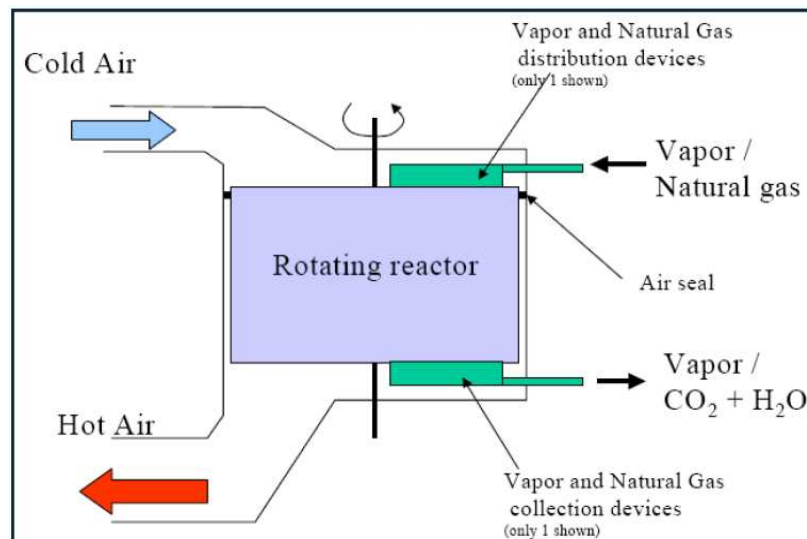


Figure 1-20 : Réacteur rotatif de l'IFP [62]

Un autre réacteur à membrane développé par TNO pose de vraies barrières physiques entre les diverses zones de réaction (voir figure 1-21). Les avantages principaux sont les faibles pertes en gaz et l'amélioration des performances des solides. Un pilote a été construit en utilisant des membranes macro poreuses et du gaz naturel comme combustible. Le réacteur opère à 1200 °C et une efficacité énergétique de 52 % a été atteinte. Le projet ENCAP CO₂ (*ENhanced CAPture of CO₂*) supporte financièrement les projets de l'IFP et de TNO.

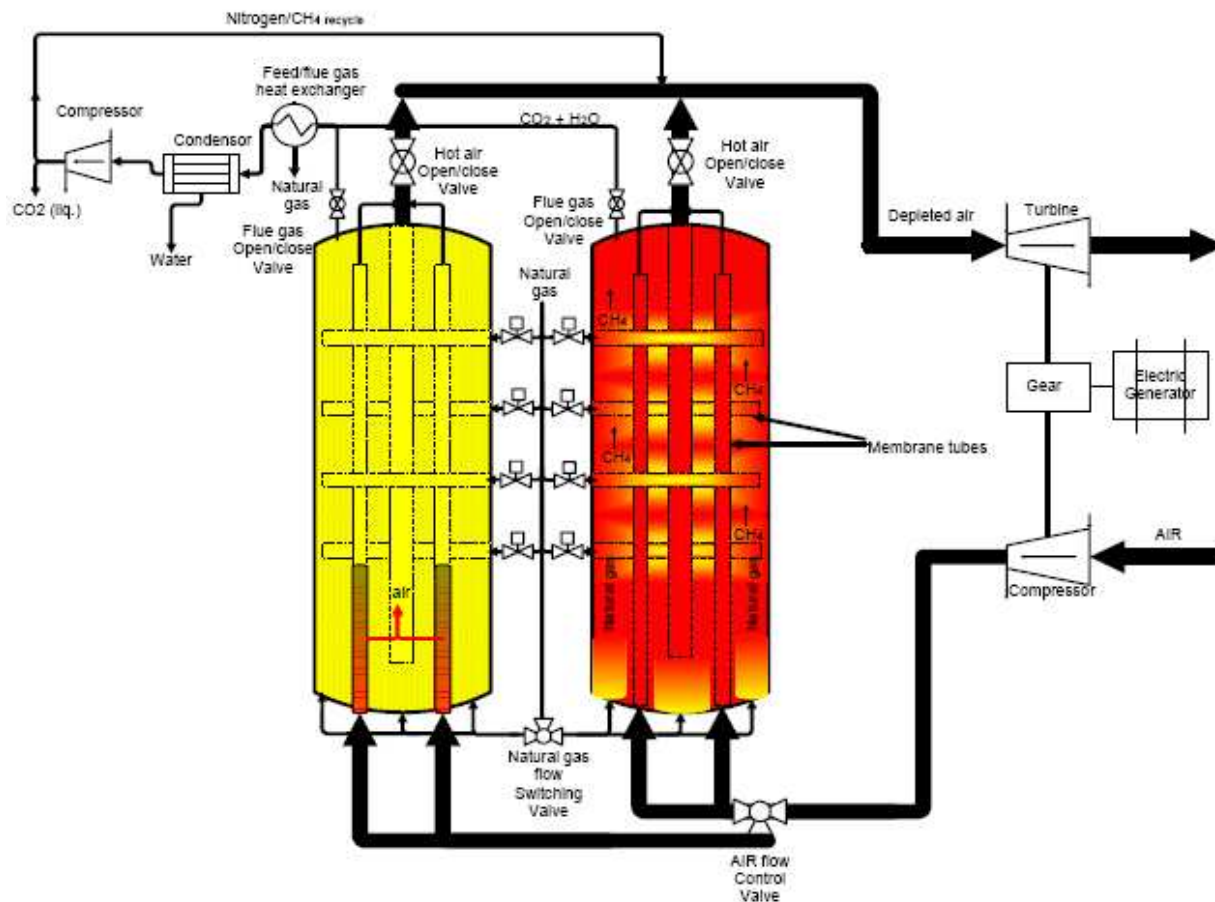


Figure 1-21 : Réacteur à membrane de TNO [62]

Parallèlement aux concepts et aux réacteurs de laboratoire, des unités pilotes se montent à travers le monde. Les pilotes fonctionnant actuellement sont listés ci-dessous (voir figure 1-22):

- CSIS (Espagne)
- Alstom (USA)
- Chalmers (Suède)
- OSU (USA)
- TU- Vienna (Autriche)
- Kier (Corée du sud)
- IFP –Total (France)
- Université de Nanjing (Chine)



Figure 1-22 : Répartition des unités pilote consacrées à la boucle chimique

La carte représentée en 1-22 témoigne bien de la répartition géographique de la recherche en CBC. L'essentiel des efforts est centralisé sur l'Europe grâce notamment à des projets soutenus financièrement par l'Union Européenne.

Alstom Power boilers a récemment divulgué le design conceptuel [62] d'une installation capable de produire 455 MWe. Cette installation sera alimentée par du charbon et produira de l'électricité au coût de 30 €/MWh (voir figure 1-23). D'autres annonces ont été faites quant à la construction d'unités de taille industrielles ou semi-industrielles : Chalmers (Suède), Darmstadt – Eclair project (Allemagne), KIER (Corée du sud), Alabama – sponsorisé par le département de l'énergie américain (USA) – l'université du Kentucky.

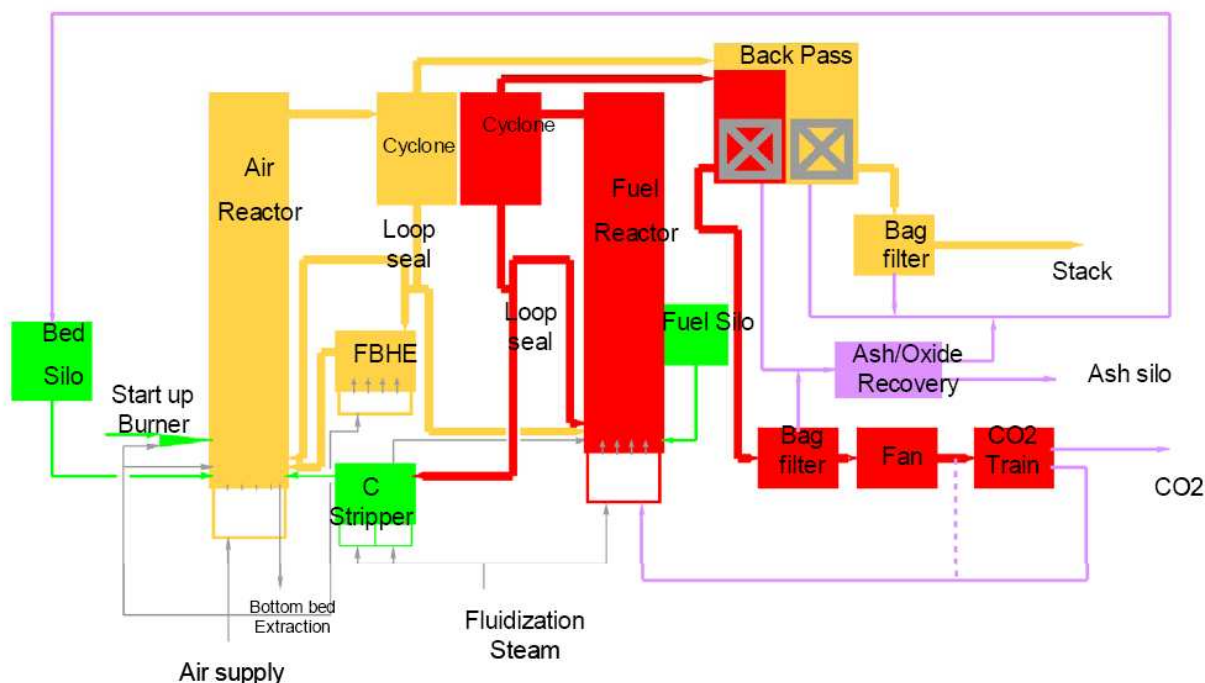


Figure 1-23 : Schéma de procédé de la première démonstration commerciale de combustion en boucle chimique par Alstom [62].

1.3.3 Application de la boucle chimique à la production d'hydrogène

1.3.3.1 Le reformage en boucle chimique – hydrogène d'origine mixte

Le reformage en boucle chimique (RBC) ou *chemical looping reforming* (CLR) a été présenté pour la première fois par Leion et al. [63]. Le principe de fonctionnement de ce procédé est le même que pour la CBC. L'oxydation du combustible est incomplète pour former CO et H₂ au lieu de CO₂ et H₂O. Le ratio des débits entrants air/combustible, est alors maintenu à un niveau faible pour éviter l'oxydation totale.

Dans le réacteur à air, la réaction de réoxydation du porteur se produit exactement comme dans le cas du procédé CBC. Dans l'autre réacteur, la majorité du combustible ne devra s'oxyder que partiellement. Les gaz sortants sont essentiellement CO et H₂ (CO₂ et H₂O sont cependant présents dans une moindre mesure) et peuvent être directement utilisés dans un procédé de synthèse chimique ou pour la production d'hydrogène.

Les porteurs d'oxygène pour le reformage en boucle chimique doivent avoir à peu près les mêmes propriétés que celles utilisées pour la CBC. La différence principale réside dans le fait qu'ils doivent être capables de convertir le combustible en CO et H₂ plutôt qu'en H₂O et CO₂, quand le ratio oxygène/combustible est maintenu bas. De plus ces porteurs d'oxygène doivent être résistants face au dépôt de carbone, car la décomposition du combustible apparaît comme un problème récurant aussi bien en CBC qu'en RBC, surtout avec les porteurs à base de nickel.

Des tests sur des porteurs d'oxygène spécifiquement développés pour le CLR ont été conduits en lits fluidisés [33, 43, 63-68]. NiO s'avère être un bon candidat vis-à-vis de la sélectivité envers H₂ et CO alors que les autres oxydes Fe₂O₃, Mn₃O₄ et CuO sont moins sélectifs et produisent principalement CO₂, H₂O et du méthane non réformé.

Le procédé de reformage en boucle chimique décrit figure 1-24 produit donc un gaz de synthèse de façon athermique (ou presque) qui peut être utilisé directement. Dans le cas de la production d'hydrogène, une étape supplémentaire de *shift* permettra d'obtenir de l'hydrogène débarrassé du CO [69]. On notera cependant que d'autres purifications peuvent être nécessaires si on veut atteindre les standards usuels requis pour un usage en pile à combustible (<10 ppm de CO₂)

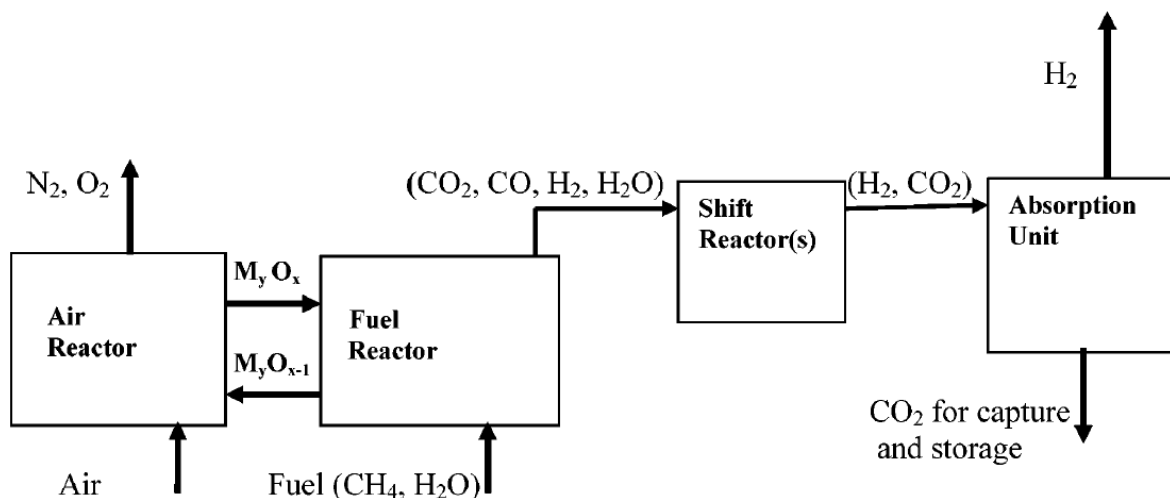


Figure 1-24 : Diagramme représentant les principales étapes du reformage en boucle chimique [69]

1.3.3.2 Production d'hydrogène d'origine fossile en boucle chimique

La boucle chimique classique vise à produire de l'énergie à partir de combustible. Les produits issus de la combustion ne sont alors pas valorisés (CO_2 / H_2O). Il est possible de limiter l'oxydation du combustible pour produire de l'hydrogène (et du CO qui pourra régir avec de l'eau pour maximiser la production d'hydrogène). Ce procédé est appelé reformage en boucle chimique. Le CO_2 peut ensuite être séparé de diverses façons pour obtenir de l'hydrogène pur. Certains chercheurs ont développé un solide qui piège le CO_2 avec le porteur d'oxygène. De cette façon, sitôt le CO_2 formé, il sera absorbé par ce solide (souvent CaO ou à base de lithium) purifiant ainsi les effluents d'oxydes de carbone [70]. Le piège à CO_2 pourra être régénéré dans une étape additionnelle du procédé.

1.3.3.3 Production d'hydrogène à partir d'eau en boucle chimique

Une autre variante de la technologie en boucle chimique est de produire de l'hydrogène par clivage de la molécule d'eau en boucle chimique. Cette réaction a été présentée au paragraphe 1.1.2.4 de cette thèse. Le fait d'intégrer cette réaction dans un cycle permet d'abaisser les températures colossales mises en jeu. Le tableau ci-dessous récapitule les divers couples redox qui ont été étudiés comme médiateurs pour la production d'hydrogène.

Tableau 1-4 : Candidats pour le clivage de la molécule d'eau en boucle chimique

Couple redox	Support	T (°C)	Réducteur	Référence
CuO/Cu	Al_2O_3	350 - 850	Eau	Son, 2008 [71]
	SiO_2	350 - 850	Eau	Son, 2008 [71]
Fe_2O_3 / Fe_3O_4	Bentonite	600 - 1000	Eau	Jin, 2007 [72]
		800 - 900	Eau	Go, 2008 [73]
Fe/ Fe_3O_4	Al_2O_3	800-950	Eau	Chen, 2011 [74]
	Al_2O_3	850	Eau	Kierzkowska, 2010 [75]
FeO/ Fe_3O_4	Al_2O_3	850	Eau	Kierzkowska, 2010 [75]
		500 - 900	Eau	Go, 2009 [76]
Fe_2O_3 / FeO		700	Eau	Piotrowski, 2005 [77]
MnFe_2O_4 / MnFe_2O_3		800 - 900	Eau	Go, 2008 [73]
ZnFe_2O_4 / ZnFe_2O_3		800 - 900	Eau	Go, 2008 [73]
Mélange de Fe_2O_3 / FeO et de $\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{2.15}\text{O}_4$ / Co-Fe	Couche monoatomique sur ZrO_2	600	Eau	Scheffe, 2011 [78]
Ni / NiO		900	Eau	Ryu, 2007 [79]
	Bentonite	600 - 1000	Eau	Jin, 2007 [72]
NiFe_2O_4 / NiFe_2O		1100-1660	Eau	Nobuyuki, 2010 [80]

D'autres composés ont été proposés sans toutefois avoir été testés expérimentalement, comme le cobalt [41].

Le groupe de recherche dirigé par le professeur Fan de l'université de l'état de l'Ohio, s'est penché sur un procédé très similaire qui combine l'eau et l'air dans le réacteur d'oxydation [81, 82].

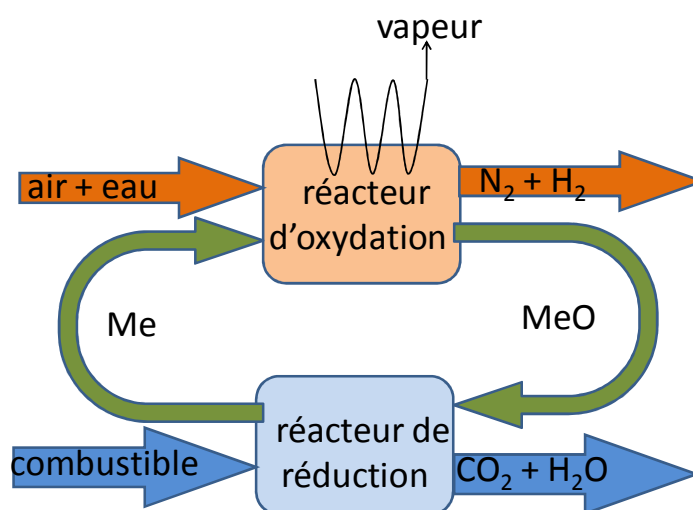


Figure 1-25 : Schéma de principe où l'air est co-alimenté à l'eau pour la production d'hydrogène

Ce groupe a démontré la faisabilité de ce procédé dans une unité de démonstration de 2.5 kW_{th} en capturant plus de 99.5% du CO₂ et en produisant un courant d'hydrogène pur à 99.95%. Le porteur d'oxygène utilisé fût l'oxyde de fer (Fe₂O₃).

Li et al., du même groupe de recherche, ont publié une analyse technicoéconomique comparant les procédés classiques de gazéification avec capture de CO₂ pour une cogénération d'électricité et d'hydrogène, avec le procédé de gazéification en boucle chimique [83]. Ils en concluent que leur procédé a un réel potentiel pour réduire les coûts et l'énergie associés à la capture de CO₂.

1.4 Cinétique

La détermination de la cinétique chimique est primordiale puisqu'elle vise trois buts essentiels :

- la mesure de vitesses de réactions dans divers types de réacteurs.
- la recherche de facteurs pouvant jouer sur la vitesse, i.e. la pression, la température et la composition des réactifs entre autres. Cette étude systématique permet de déterminer une

loi de vitesse qui n'est autre qu'une relation mathématique reliant la vitesse de réaction aux paramètres cités précédemment.

- l'élaboration de mécanismes réactionnels capables de représenter de manière précise et détaillée la façon dont les molécules interagissent entre elles. Les mécanismes peuvent avoir divers niveaux de complexité, aussi nous limiterons notre étude à des mécanismes simplifiés où ne figurent pas toutes les étapes élémentaires, ni les intermédiaires très réactifs.

Malgré l'apport de théories fondamentales comme les surfaces d'énergie potentielle, les théories de vitesses ou la théorie cinétique des gaz basée sur des probabilités de collisions, la cinétique reste une science très expérimentale et donc difficilement prédictive. L'art du cinéticien est donc de poser des modèles mathématiques de niveaux de complexité variables sur des phénomènes moléculaires pouvant être extrêmement compliqués.

Le premier but que se fixe la cinétique est la mesure de r , la vitesse de réaction (de consommation ou de formation). Cette vitesse est généralement exprimée en mol ou g du corps considéré en fonction du temps. Cependant cette définition généralement acceptée n'est pas tout à fait correcte puisqu'elle ne prend pas en compte le système réactionnel. Il est évident que l'échelle du réacteur jouera un rôle primordial (g/h vs. kg/s entre respectivement un microréacteur et une unité industrielle). Pour ces raisons, nous adopterons l'unité d'extensité suivante : la masse du lit de particule. La vitesse s'exprimera alors en $\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

Continuons avec quelques définitions usuelles et essentielles adoptées dans cet ouvrage :

- la stœchiométrie : la réaction chimique entre l'oxyde de nickel et le méthane gazeux peut être représenté par :



Les valeurs expérimentales des vitesses de réaction sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques indiqués dans la réaction et dépendent du bilan fait sur les atomes (*"rien ne se crée, rien ne se perd"*), alors :

$$\frac{-r_{\text{CH}_4}}{1} = \frac{-r_{\text{NiO}}}{1} = \frac{r_{\text{CO}}}{1} = \frac{r_{\text{H}_2}}{2} = \frac{r_{\text{Ni}}}{1} = r$$

Remarquons la convention de signe ici utilisée : r est négatif lorsqu'il s'agit de consommation et r est positif pour une formation. Cette convention peut souvent porter à confusion puisqu'elle dépend des écoles, certains utilisant la convention contraire.

- la conversion : la conversion est un moyen aisé d'évaluer la vitesse de formation en comparant les quantités de produits ou de réactifs avant et après réaction. De manière générale, on choisit de façon éclairée le composant sur lequel va être basée la réaction (souvent le réactif en défaut).

Pour la réaction entre le méthane et la vapeur d'eau (vaporéformage) :

$$X = \frac{\text{moles de } CH_4 \text{ réagit}}{\text{moles de } CH_4 \text{ initiales}} = \frac{\text{moles de } H_2 \text{ détectés en sortie}}{2 * \text{moles de } CH_4 \text{ initiales}}$$

Pour une réaction gaz-solide, il peut aussi être utile de définir la conversion en fonction de la masse du solide :

$$X = \frac{\text{mol } NiO_{\text{initial}} - \text{mol } NiO_{\text{mesuré en fin de réaction}}}{\text{mol } NiO_{\text{initial}}} = \frac{W_{NiO \text{ initial}} - W_{NiO \text{ mesuré en fin de réaction}}}{W_{NiO \text{ initial}}}$$

Certains auteurs dans le domaine de la boucle chimique emploient d'autres définitions de la conversion à des fins pratiques. En effet, la boucle chimique est basée sur l'oxydoréduction d'un porteur d'oxygène (comme NiO présenté ici). Il est donc assez commode d'exprimer la conversion par rapport au changement de masse entre le porteur oxydé (ou partiellement) et le porteur réduit (ou partiellement). Go et al. [73] définissent une réduction fractionnaire comme :

$$X = \frac{W_{NiO \text{ initial}} - W_{NiO \text{ mesuré en fin de réaction}}}{W_{NiO \text{ initial}} - W_{NiO \text{ réduit}}}$$

Readman et al.[84] préfèrent employer une conversion massique notée ω :

$$\omega = \frac{W \text{ mesuré}}{W \text{ initial}}$$

Le groupe suédois issu de l'université suédoise Chalmers dont Zafar et al. [44] et Leion et al. [52] parlent quant à eux d'un degré conversion spécifique à l'oxydation et à la réduction :

$$X_{\text{red}} = 1 - \frac{W \text{ mesuré} - W \text{ réduit}}{W \text{ oxydé} - W \text{ réduit}} \quad \text{et} \quad X_{\text{ox}} = \frac{W \text{ mesuré} - W \text{ réduit}}{W \text{ oxydé} - W \text{ réduit}}$$

Adánez et al. [34] emploient une notation similaire, mais ils font intervenir la capacité de transport en oxygène R_O des porteurs d'oxygène :

$$X_{red} = \frac{W_{oxydé} - W_{mesuré}}{W_{oxydé} * R_0 * x_{MeO}} \quad \text{et} \quad X_{ox} = 1 - \frac{W_{oxydé} - W_{mesuré}}{W_{oxydé} * R_0 * x_{MeO}}$$

où $R_O = \frac{W_{oxydé} - W_{réduit}}{W_{oxydé}}$ et x_{MeO} est la fraction active d'oxyde métallique dans le porteur.

Les mesures de loi de vitesse sont souvent basées sur la mesure de la conversion X . Les paragraphes suivants traitent les mécanismes pour les réactions à l'étude (type gaz-solide et catalytiques) et de la modélisation cinétique afin de déterminer les paramètres pertinents pour établir la loi de vitesse. Les exemples traités dans les prochains paragraphes tentent de rester en contact avec la problématique de cette thèse. Un effort de reformulation et d'interprétation des théories présentées ci-après a été effectué, afin de ne pas alourdir inutilement l'exposé. Seulement l'essentiel pour la compréhension du travail réalisé est présenté. Des compléments d'information et d'autres exemples pourront être trouvés dans la littérature citée.

1.4.1 Mécanisme des réactions catalytiques

Les réactions en boucle chimique ne sont par définition, pas des réactions catalytiques. Cependant, les porteurs utilisés sont à base de métaux et, comme dans le cas du nickel, peuvent aussi jouer le rôle d'un catalyseur. Toute réaction en catalyse hétérogène implique la chimisorption d'au moins une des espèces sur le catalyseur, là où la réaction a lieu. On différencie alors la cinétique physique (transfert de matière) de la cinétique chimique. La vitesse d'une réaction notée r est le nombre de fois qu'une réaction donnée se déroule dans un espace déterminé selon sa stoechiométrie et par unité de temps. En catalyse hétérogène, on ramène r au nombre de réaction par unité de temps et de masse de catalyseur ($\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$).

Les réactions impliquant le méthane et catalysées par le nickel sont bien connues de l'industrie chimique et ont été étudiées depuis des décennies. Ce sont les mécanismes de type Langmuir-Hinshelwood (LM-HW) qui sont les plus utilisés. Ce modèle se base sur trois hypothèses fondamentales :

- l'adsorption des espèces suit le modèle de Langmuir (isothermes d'adsorption)

- les étapes d'adsorption et de desorption sont rapides par rapport à la transformation chimique.
- le mécanisme ne fait intervenir que les espèces adsorbées et des sites libres (contrairement au mécanisme de type Eley-Rideal)

Les travaux de Rostrup-Nielsen et de Hou se sont concentrés sur l'expression de ce modèle pour les réactions de *steam reforming* et de *water gas shift* catalysées par le nickel [149,127]. Si aucun mécanisme ne fait l'unanimité, ils sont tous basés sur une approche de type LM-HW. Un exemple est développé ci-dessous et adapté d'après les travaux de Hou [149].

- Adsorption et dissociation d'eau sur un site libre : $\text{H}_2\text{O} + \text{S} = \text{H}_2 + \text{O-S}$
- Adsorption et dissociation de méthane sur un site libre : $\text{CH}_4 + 3 \text{S} = \text{CH}_2\text{-S} + 2 \text{H-S}$
- Réaction de l'espèce active $\text{CH}_2\text{-S}$ et du site oxydé : $\text{CH}_2\text{-S} + \text{O-S} = \text{CHO-S} + \text{H-S}$
- Réaction de l'intermédiaire CHO-S avec un site libre : $\text{CHO-S} + \text{S} = \text{CO-S} + \text{H-S}$
- Désorption de CO : $\text{CO-S} = \text{CO} + \text{S}$
- Désorption de H_2 : $2 \text{H-S} = \text{H}_2 + 2 \text{S}$
- Bilan sur les sites : $\text{S}^0 = \text{S} + \text{O-S} + \text{CH}_2\text{-S} + \text{H-S} + \text{CHO-S} + \text{CO-S} + \text{H-S}$

Les adsorptions et désorptions sont régies par des constantes d'équilibres qui sont dépendantes de la température. Les réactions chimiques sont régies par les vitesses des processus de surface qui dépendent du taux de recouvrement. Les constantes cinétiques sont fonction uniquement de la température tel qu'énoncé par le principe d'Arrhénius :

$$k = k_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \text{ avec } k_0 \text{ le facteur pré-exponentiel, } E_a \text{ l'énergie d'activation de la réaction, } R$$

la constante des gaz parfaits et T la température.

En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour les espèces actives et en exprimant les concentrations à l'aide des constantes d'équilibre, on peut alors exprimer la vitesse de la réaction :

$$r = \frac{k \left(\frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^{0.5}}{P_{H_2}^{1.25}} \right) \cdot \left(1 - \left(\frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_e \cdot P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \right) \right)}{DEN^2}$$

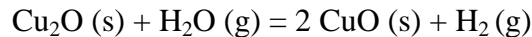
$$\text{avec } DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_H P_H^{0.5} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

Dans cette expression générale de la vitesse, l'adsorption compétitive du produit de la réaction est incluse. Il y a alors auto-inhibition de la réaction car les produits intermédiaires occupent également des sites qui ne seront libérés qu'à la desorption du CO et de H₂.

1.4.2 Mécanismes des réactions à consommation de solide

Les réactions principales intervenant dans le procédé de boucle chimique sont hétérogènes de type gaz-solide. Par définition, ces réactions sont transitoires à l'échelle du grain de particule. En effet, même si le gaz est alimenté de façon stable et continue au cours du temps, le solide, quant à lui, va évoluer (i.e. s'oxyder ou se réduire). Ceci ajoute donc un degré de complexité vis-à-vis des réactions de catalyse hétérogène conduites en régime permanent.

Prenons l'exemple de la réaction de l'eau avec le cuivre pour former de l'hydrogène :



Cette réaction se déroule à une interface entre deux phases et où une nouvelle phase (CuO) va être créée. On appelle cette interface le front de réaction. Des germes du CuO apparaîtront alors spontanément par germination. De façon analogue aux réactions catalytiques, le phénomène de croissance des germes est indissociable d'un transfert de matière depuis la phase gazeuse vers la matrice solide. La phase solide s'appauvrit au fur et à mesure en oxyde cuivrique pour créer l'oxyde cuivreux. Pour continuer la réaction, la vapeur d'eau devra se frayer un chemin à travers CuO (qui devient non réactif) pour aller trouver Cu₂O qui lui, est réactif. Il sera donc important de différencier les phénomènes physiques de diffusion, des phénomènes purement chimiques.

La conversion dépend de divers facteurs expérimentaux comme la pression partielle des gaz réactifs ou la température. Si on note Z l'ensemble des conditions expérimentales, on admet intuitivement que les courbes de conversion représentant les réactions gaz solides adopteront une relation affine vis-à-vis du temps [85].

Entre les conditions expérimentales Z_1 et Z_2 , on peut écrire la relation :

$$t(Z_2, X) = \alpha_{12} t(Z_1, X)$$

où α_{12} est un coefficient indépendant de X . Il vient alors :

$$X(Z_1, t) = X(Z_2, \alpha_{12} t)$$

en différenciant par rapport au temps :

$$\frac{dX}{dt}(Z_1, X) = \alpha_{12} \frac{dX}{dt}(Z_2, X)$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, la cinétique va changer au fur et à mesure que l'on progresse dans le grain de solide, donc la cinétique instantanée va dépendre du passé du solide. Ceci implique que le taux de réaction soit fonction des conditions expérimentales et de la conversion.

$$r = f(Z, X) \quad (s^{-1})$$

$$r = \frac{dX}{dt} = g(Z) h(X)$$

où $h(X)$ est sans dimension et où $g(Z)$ a la dimension de r . En effet on peut alors déduire :

$$\int_0^X \frac{dx}{g(x)} = \Omega(X) = g(Z)t = \tau, \text{ sur un intervalle } [0; t] \text{ pour une conversion qui varie de } 0 \text{ à } X.$$

ici Ω est l'expression de l'intégrale et τ est un temps réduit (pas de dimension, car $g(Z)$ a la dimension de r)

en notant Ω^{-1} la fonction inverse de Ω , on a alors :

$$X = \Omega^{-1}[g(Z) t]$$

On démontre ici une propriété tout à fait intéressante puisque la conversion $X(\tau)$ suit une évolution identique quelles que soient les conditions expérimentales Z . Ces conditions expérimentales déterminent alors seulement l'échelle du temps :

$$t(X) = \tau(X) / g(Z)$$

Le taux de réaction d'une réaction gaz-solide peut alors être formulé de façon indépendante des conditions expérimentales :

$$\frac{dX}{dt} = k \cdot f(X) \quad [85]$$

où X représente la conversion, t le temps et k la constante cinétique de la réaction obéissant à la loi d'Arrhenius.

Le taux de réaction est donc dépendant du temps et on appelle cet état le régime transitoire (*transient* en anglais). En effet, au fur et à mesure que le solide est consommé (avec un apport constant de gaz réactif), le taux de réaction va évoluer jusqu'à consommation totale des sites réactifs du solide. La plupart des mécanismes peuvent être divisés en quatre grands groupes :

- les mécanismes basés sur la loi de puissance (réaction d'ordre n)
- les mécanismes où la diffusion est limitante
- les mécanismes dits de contraction géométrique (*shrinking core*) avec un front de réaction dépendant de la géométrie du solide
- les mécanismes de nucléation

Hancock et Sharp de l'université de Sheffield, ont développé une méthode graphique pour guider le cinéticien sur le choix du mécanisme à adopter [86]. On constate généralement que le ralentissement s'accroît avec l'avancement. Il peut alors être exprimé de façon empirique que la vitesse de réaction réelle est donnée par :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX^0}{dt} f(X)$$

où X représente la conversion réelle observée et X^0 un taux de conversion fictif calculé théoriquement par un modèle de germination [87, 88]. L'accroissement du ralentissement de la réaction en fonction du temps est donné ici par la fonction $f(X)$ décroissante de 1 à 0 lorsque X va de 0 à 1. Il est alors possible de proposer de façon simple $f(X) = (1-X)$.

Par intégration entre $X = X^0 = 0$ et un instant t :

$$\int_0^t \frac{dX}{dt} = \int_0^t \frac{dX^0}{dt} (1-X) \Leftrightarrow -\ln(1-X(t)) = X^0(t)$$

ou encore :

$$X = 1 - \exp(-X^0(t))$$

La précédente équation a été appliquée par Avrami dans le cas d'une germination au hasard dans le solide réactionnel [87]. Sans entrer dans les détails, c'est essentiellement la fonction $f(X)$ qui a été changée. Avrami proposa de façon simultanée avec Erofeyev l'expression suivante :

$$X = 1 - \exp(-Bt^m)$$

où B est une constante qui dépend en partie du taux de nucléation et du taux de croissance linéaire des grains. m est une constante qui varie selon la géométrie du système [86].

L'équation précédente permet d'écrire :

$$-\ln(\ln(1-X)) = \ln(B) + m \ln(t)$$

La pente de $-\ln(\ln(1-X))$ vs. $\ln(t)$ permet d'identifier le type de mécanisme suivant la valeur de m . De façon générale, on considère que pour $m < 1$, le mécanisme sera de type diffusionnel ; lorsqu'il est compris entre 1 et 2, le mécanisme sera de type contraction géométrique et lorsqu'il est supérieur à 2 on optera pour un mécanisme de nucléation. La figure 1-26 illustre cette méthode appliquée à la détermination du mécanisme pour la réaction de réduction de l'oxyde de cuivre, dans le contexte du *chemical looping*. La méthode de Hancock et Sharp permet ici d'indiquer que le mécanisme est de type contraction géométrique.

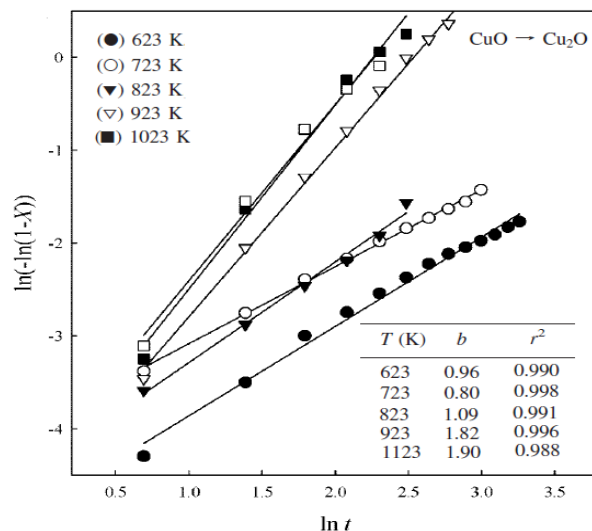


Figure 1-26 : Exemple de graphique illustrant la méthode de Hancock et Sharp (modifié à partir de l'article de Son et al. [71]).

Les paragraphes suivants décrivent les bases et les principes de chaque modèle. Un tableau récapitulatif est présenté à la fin des quatre paragraphes et résume les équations mathématiques dérivées.

1.4.2.1 Les mécanismes basés sur la loi de puissance (réaction d'ordre n)

Les modèles basés sur les lois de puissance sont les plus simples et sont similaires à ceux utilisés en cinétique hétérogène. Dans ces modèles, le taux de réaction est proportionnel à la concentration du ou des réactif(s) élevée à une puissance particulière (entière ou fractionnaire). La somme des puissances des concentrations des réactifs donne alors l'ordre global de la réaction. Il convient d'attirer l'attention sur le fait que ces types de modèle ont tendance à être surutilisés.

Ces modèles sont représentés par l'équation générale :

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^n$$

où $\frac{dX}{dt}$ est le taux de réaction, k est la constante de réaction qui obéit à la loi d'Arrhenius et n est l'ordre de réaction.

Pour $n = 0$,

$$\frac{dX}{dt} = k, \text{ soit } X = k.t$$

Pour $n = 1$,

$$\frac{dX}{dt} = k.(1-X), \text{ soit } -\ln(1-X) = k.t$$

Le modèle d'ordre 1 est généralement appelé le modèle de Mampel (plus de détails sur la loi de Mampel dans le livre de Scacchi p.532 [85]). Les autres ordres sont obtenus de façon similaire.

1.4.2.2 Les mécanismes où la diffusion est limitante

Les mécanismes où la diffusion est limitante, se réduisent à une expression plus physique que chimique dans la mesure où le taux de production des produits décroît proportionnellement avec l'épaisseur de la barrière (qui bouge au cours du temps). Pour les réactions à l'étude dans ce projet de doctorat (réaction d'oxydoréduction d'oxydes métalliques), on adopte le modèle de *tarnishing reaction* basé sur une sphère parfaite [89].

Commençons par un cas simple et idéal pour formuler l'équation du taux de réaction lorsque la diffusion est limitante. Considérons alors le réactif B qui traverse P (unité d'aire) pendant le temps dt pour former le produit AB tel qu'indiqué sur la figure suivante :

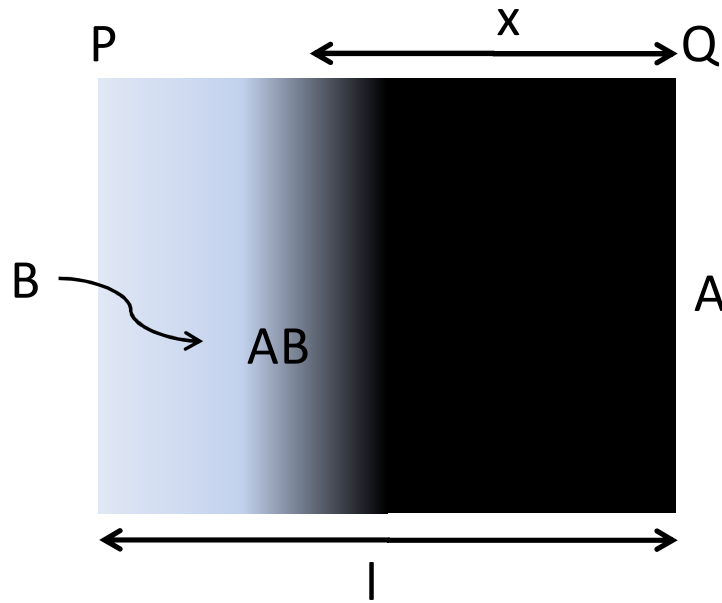


Figure 1-27 : Diffusion sur une dimension de l'espèce A dans la matrice B pour former le produit AB.

$$\frac{dl}{dt} = -D \frac{M_{AB}}{M_B \cdot \rho} \frac{dC}{dx}$$

où M_{AB} et M_B sont respectivement les masses molaires de AB et de B, D est le coefficient de diffusion, ρ est la densité de AB, l est l'épaisseur de la couche où se produit la réaction, C est la concentration de B dans la matrice et x est la distance entre la couche extérieure et le front de réaction. En supposant un gradient de concentration linéaire de B dans la matrice, il vient :

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=l} = -\frac{C_2 - C_1}{l}$$

où C_2 et C_1 sont les concentrations de B aux conditions frontières du système, alors :

$$\frac{dl}{dt} = -D \frac{M_{AB}}{M_B \cdot \rho} \frac{C_2 - C_1}{l}$$

en séparant les variables et en intégrant l'équation ci-dessus on obtient :

$$l^2 = 2D \frac{M_{AB}}{M_B \cdot \rho} (C_2 - C_1) t$$

et en posant

$$k = 2D \frac{M_{AB}}{M_B \cdot \rho} (C_2 - C_1)$$

alors

$$l^2 = kt$$

Cette équation classique des phénomènes de transport est connue sous le nom de loi parabolique. L'équation est en fait la façon la plus simple d'exprimer le taux de conversion en fonction de l'épaisseur l de la couche de diffusion considérée. On obtient alors :

$$X^2 = k't$$

De la même façon, en trois dimensions, le modèle est basé sur une sphère parfaite comme représentée ci-dessous, figure 1-28.

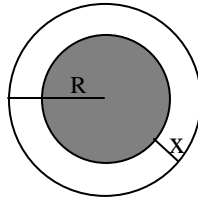


Figure 1-28 : Représentation d'une sphère parfaite et du front de réaction

La conversion pour une réaction impliquant n sphères parfaites est donnée par

$$X = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \cdot \rho \cdot n - \frac{4}{3}\pi (R-x)^3 \cdot \rho \cdot n}{\frac{4}{3}\pi R^3 \cdot \rho \cdot n}$$

avec x l'épaisseur de la couche de réaction. On peut simplifier la dernière équation en:

$$X = 1 - \left(\frac{R-x}{R} \right)^3$$

ce qui, en isolant x , donne :

$$x = R(1 - (1-X)^{1/3})$$

Cette expression a été utilisée par Jander [90] pour décrire la loi parabolique en fonction de x . On peut alors écrire :

$$x^2 = (R(1-(1-X)^{1/3}))^2 = k.t$$

En posant $k'=k/R^2$, alors on obtient la forme finale $(1-(1-X)^{1/3})^2 = k'.t$, indiquée dans le tableau 1.6 récapitulatif.

1.4.2.3 Les mécanismes de contraction géométrique

Ces mécanismes dépendent de la géométrie des particules solides considérées et assument que la nucléation se déroule très rapidement. Le taux de réaction est alors contrôlé par le progrès d'une couche de réaction qui progresse vers le centre de la particule. Pour n'importe quelle forme cristalline, la forme suivante est valide : $R = R_0 - kt$; où R est le rayon de la particule au temps t , R_0 est le rayon initial de la particule et k est la constante de vitesse d'Arrhenius. Le but ici étant de présenter les concepts, nous nous cantonnerons à l'exemple de la sphère parfaite représentée figure 1-28.

Revenons à la définition de la conversion retenue :

$$X = \frac{W_0 - W_T}{W_0}$$

Alors pour n particules sphériques :

$$X = \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3 \cdot \rho \cdot n - \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot \rho \cdot n}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 \cdot \rho \cdot n}$$

Cette expression se simplifie en :

$$X = \left(1 - \frac{R^3}{R_0^3}\right)$$

En remplaçant alors R dans l'expression décrite plus haut ($R = R_0 - kt$),

$$X = 1 - \left(\frac{R_0 - kt}{R_0}\right)^3 \text{ ou encore } 1 - X = \left(1 - \frac{k}{R_0}t\right)^3$$

En posant $k_0 = k/R_0$, on obtient le modèle pour une sphère parfaite :

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_0.t$$

1.4.2.4 Les mécanismes de nucléation

Ces mécanismes sont basés sur le taux de nucléation (de formation du nouvel état cristallin) exprimé par $G(x)$. Le rayon r du grain formé (ou consommé) est donné par :

$$R(t, t_0) = \int_{t_0}^t G(x) dx$$

En plus du rayon du grain, deux autres paramètres sont importants pour la cinétique de croissance : σ la forme du grain (par exemple $4\pi/3$ pour une sphère) et λ la dimension du grain (i.e. 1, 2 ou 3).

Le volume $v(t)$ occupé par un grain stable formé à t_0 est donné par :

$$v(t) = \sigma [R(t, t_0)]^\lambda$$

Pour tous les grains, le volume total $V(t)$ des grains est donné par :

$$V(t) = \int_0^t v(t) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0$$

avec $\frac{dN}{dt}$ le taux de nucléation

On peut alors écrire :

$$V(t) = \int_0^t \sigma \int_{t_0}^t G(x) dx^\lambda \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0$$

L'équation obtenue ici peut être intégrée pour n'importe quelle combinaison de lois de nucléation-croissance pour aboutir à la forme désirée $g(X)=kt$. Celle-ci peut adopter une forme exponentielle, linéaire ou encore suivre une loi de puissance [85, 91].

Tableau 1-5 : Modèles de nucléation et leurs expressions mathématiques

Modèles de nucléation	Forme différentielle	Forme intégrée
	dN/dt	N
Exponentiel	$k_N N_0 \exp(-k_N \cdot t)$	$N_0(1 - \exp(-k_N \cdot t))$
Linéaire	$k_N N_0$	$k_N N_0 \cdot t$
Instantané	∞	N_0
Loi de puissance	$D\beta t^{\beta-1}$	Dt^β

À titre d'exemple, nous allons développer un mécanisme particulier, utilisé dans le cas de la réduction de l'oxyde de cuivre [73]. Ce mécanisme particulier est celui d'Avrami-Erofeyev et postule que la nucléation comporte certaines restrictions : l'incorporation et la coalescence (voir figure 1-29).

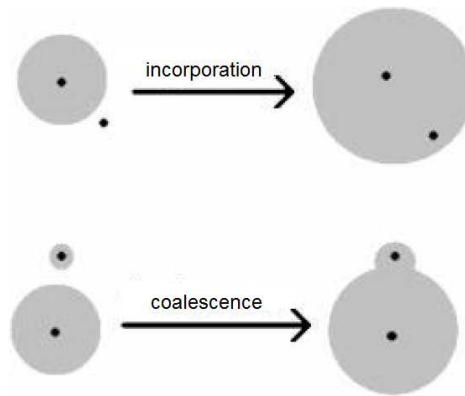


Figure 1-29 : Restrictions cinétiques – l'incorporation et la coalescence

L'incorporation est l'élimination d'un site par croissance d'un grain alors que la coalescence est le fruit d'une fusion de deux sites en train de croître.

On peut redéfinir l'expression donnant le nombre de grains nucléés au temps t :

$N_1(t) = N_0 - N(t) - N_2(t)$; où N_0 est le nombre total de grains qui peuvent possiblement se former, $N_1(t)$ le nombre de grains réellement présents au temps t , $N_2(t)$ le nombre de grains incorporés et $N(t)$ le nombre de grains activés. Un taux de nucléation de la forme dN/dt peut alors être posé. Cependant la solution n'est pas triviale. Une démarche rigoureuse peut-être trouvée dans les deux articles de Avrami [87, 88].

On obtient une relation faisant intervenir une loi de puissance :

$$(kt)^n = -\ln(1 - X)$$

qui peut-être réarrangée en

$$[-\ln(1 - X)]^{1/n} = kt$$

avec n l'ordre de la réaction.

Notons que Erofeyev a obtenu la même forme que Avrami en suivant une approche différente, il a donc été décidé d'appeler le modèle Avrami-Erofeyev [85].

1.4.2.5 Discussion sur les mécanismes gaz-solide

Le tableau ci-après récapitule toutes les formes analytiques des lois dérivées des divers mécanismes cités.

Tableau 1-6 : Taux de réaction dérivés de divers modèles cinétiques pour les réactions gaz solide

Modèles	Forme différentielle $f(X) = 1/k \, dX/dt$	Forme intégrée $g(X) = kt$
Modèles de nucléation		
Loi de Puissance (P2)	$2X^{1/2}$	$X^{1/2}$
Loi de Puissance (P3)	$3X^{2/3}$	$X^{1/3}$
Loi de Puissance (P4)	$4X^{3/4}$	$X^{1/4}$
Avrami-Erofeyev (A2)	$2(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - X)]^{1/2}$
Avrami-Erofeyev (A3)	$3(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - X)]^{1/3}$
Avrami-Erofeyev (A4)	$4(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - X)]^{1/4}$
Prout-Tompkins (B1)	$X(1 - X)$	$\ln[X/(1 - X)] + c^a$
Contraction géométrique		
Aire de contact (R2)	$2(1 - X)^{1/2}$	$1 - (1 - X)^{1/2}$
Volume de contact (R3)	$3(1 - X)^{2/3}$	$1 - (1 - X)^{1/3}$
Diffusion		
1-D diffusion (D1)	$1/(2X)$	X^2
2-D diffusion (D2)	$-[1/\ln(1 - X)]$	$((1 - X)\ln(1 - X)) + X$
3-D diffusion-Jander (D3)	$[3(1 - X)^{2/3}]/[2(1 - (1 - X)^{1/3})]$	$(1 - (1 - X)^{1/3})^2$
Ginstling-Brounshtein (D4)	$3/[2((1 - X)^{1/3} - 1)]$	$1 - (2/3)X - (1 - X)^{2/3}$
Loi de Puissance		
Ordre 0 (F0/R1)	1	X
Ordre 1 (F1)	$(1 - X)$	$-\ln(1 - X)$
Ordre 2 (F2)	$(1 - X)^2$	$[1/(1 - X)] - 1$
Ordre 3 (F3)	$(1 - X)^3$	$(1/2)[(1 - X)^{-2} - 1]$

Ces quatre grandes classes de mécanismes sont les plus adaptées à l'étude des réactions gaz-solide en boucle chimique. Go et al. [73] ont étudié l'oxydation de matériaux à base de manganèse et de zinc par la vapeur d'eau. Leurs résultats montrent qu'un mécanisme de type diffusion (D3 d'après le tableau ci-dessus) représentait le mieux leurs résultats expérimentaux.

1.4.3 Modélisation cinétique

Comme dans tous les domaines scientifiques, la cinétique tire un bénéfice énorme du développement des méthodes numériques informatiques. Dans un premier temps l'acquisition des données ainsi que leur traitement est nécessairement assistée par ordinateur. Dans le cas de

cinétiques transitoires, la précision des résultats dépendra grandement de la fréquence d'analyse. Avec un spectromètre de masse adapté, la fréquence d'analyse peut atteindre 5 Hz. Si l'appareil suit 5 gaz différents sur 5 min, ceci représente 7500 points expérimentaux. Chacun de ces points sera utile afin de trouver les paramètres du modèle par ajustement mathématique de paramètres identifiés au préalable.

De façon générale, les données expérimentales sont comparées avec des données simulées issues d'un modèle à l'aide d'une méthode de régression non linéaire. Ce procédé itératif doit converger vers une solution unique qui rend compte au mieux des données expérimentales à partir de suppositions initiales. Le processus d'ajustement vérifie à chaque étape, comment le modèle colle aux données et continue dans la voie de la meilleure solution en comparant la somme des résidus élevés au carré. On considère généralement que le *fit* est bon et que la convergence est atteinte lorsque la différence entre la somme des résidus élevés au carré ne décroît plus de façon significative. Le nombre d'itérations tout comme la tolérance peuvent être ajustés.

Le critère retenu généralement pour valider le mécanisme est le coefficient de régression R^2 . D'autres indicateurs comme la somme des résidus au carré (SRC) peut également s'avérer utile pour juger de la qualité du *fit*.

Un modèle adéquat devra présenter un R^2 sur une large gamme de température, de concentrations des réactifs et de pression. En pratique, ceci est assez dur et les modèles sont restreints à une gamme de température de l'ordre de quelques centaines de degrés (au mieux) et sur une plage de quelques kPa [85].

Le résultat attendu d'une étude cinétique est de valider un type de mécanisme dans des conditions précises et de donner l'énergie d'activation de la réaction considérée. L'étude cinétique est indispensable au dimensionnement des unités lors des phases de design.

1.4.4 Les études cinétiques en boucle chimique

Le procédé de boucle chimique est encore à l'état de recherche. La plupart des porteurs d'oxygène potentiel ont cependant déjà été identifiés (voir paragraphe 1.3.2.1). Néanmoins, ces porteurs ont été évalués selon leur capacité à transporter l'oxygène (leur R_O), leur température d'allumage en réduction et leur pouvoir à convertir un combustible. Peu de porteurs d'oxygène, même parmi les plus performants, ont été étudiés cinétiquement. Les tableaux 1-7 et 1-8 ci-

dessous présentent la liste exhaustive des études cinétiques qui ont été conduites dans le domaine de la boucle chimique (en réduction et en oxydation).

Tableau 1-7 : Revue des études cinétiques relatives à la boucle chimique – réaction de réduction

Auteur [ref]	Oxyde métallique	Gaz réducteur	Mécanisme	Ea (kJ/mol)	Plage de température (K)	Plage de conversion X
Go [73]	Fe ₂ O ₃	CH ₄	D3	271	1073 - 1173K	0 - 0.3
	MnFe ₂ O ₄ (Iwakiite)		D3	572		
	MnFe ₂ O ₄ (Jacobsite)		D3	139		
	ZnFeO ₄		F1	172		
Piotrowski [77]	Fe ₂ O ₃	H ₂	A2	23.9	973 - 1173	0 – 0.3
		CO	D3	104		
Pena [93]	NiFe ₂ O ₄	H ₂	Somme de A2 et R3	117	613 - 693	0 - 1
Ishida [30]	NiO/YSZ	H ₂	Type D3	82	1073 - 1273	0 - 1
Zafar [44]	NiO/MgAl ₂ O ₄	CH ₄	R3	114	1073 – 1273	0 – 1
Garcia-Labiano [94]	CuO/Al ₂ O ₃	CH ₄ (avec H ₂ O)	R2	60	773 – 1073	0 - 1
Illuta[95]	NiO/NiAl ₂ O ₄	CH ₄ (en CO)	R3	23.6	873 - 1173	0 - 1
		CH ₄ (en CO ₂)	R3	77.4		
		H ₂	R3	26.1		
		CO	R3	26.5		
Chuang [96]	CuO/Al ₂ O ₃	CO	R3	28	523	0 - 1
Jing [97]	CaSO ₄	H ₂	Type A2	125.7	1173 - 1373	0 - 1
Son [71]	Cu ₂ O	H ₂ + CO	R3	19.5	< 823	0 – 1
	CuO	H ₂ + CO	R3	4.13	>923	0 – 1
Abad [98]	Ilménite activée FeTiO ₃ considérée Fe ₂ O ₃ /FeO	H ₂	R3	65	1073 - 1223	0 -1
		CO	R3	80.7		
		CH ₄	R3	135.2		
Dueso [99]	NiO/NiAl ₂ O ₄	CH ₄	empirique	5	1073 - 1373	0 -1

Tableau 1-8 : Revue des études cinétiques relatives à la boucle chimique – réaction d’oxydation

Auteur [ref]	Oxyde métallique	Gaz oxydant	Mécanisme	Ea (kJ/mol)	Plage de température (K)	Plage de conversion X
Go [73]	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	D3	77.9	773 - 1173K	0 - 0.3

	MnFe ₂ O ₄ (Iwakiite)		D3	57.4		
	MnFe ₂ O ₄ (Jacobsite)		D3	109.7		
	ZnFeO ₄		D3	102.3		
Ryu [100]	Ni/Bentonite	O ₂	D3	31	1123 - 1273	0 – 0.3
Ishida [30]	NiO/YSZ	O ₂	Type D3	17-56	1073 - 1273	0 - 1
Zafar [44]	NiO/MgAl ₂ O ₄	O ₂	R3	40	1073 – 1273	0 – 1
Garcia-Labiano [94]	CuO/Al ₂ O ₃	O ₂	R2	15	773 – 1073	0 - 1
Son [71]	CuO	H ₂ O	R3	55.8	573-723	0 – 0.05
Jing [97]	CaSO ₄	O ₂	D3 puis R3	Non indiqué	1173 - 1373	0 – 1
Abad [98]	Ilménite activée FeTiO ₃ considérée Fe ₂ O ₃ /FeO	O ₂	R3	25.5	1073 - 1223	0 - 1

La plupart des résultats indiqués dans les tableaux ci-dessus, sont issus de données obtenues en analyse thermogravimétrique (ATG). L'incertitude n'est par ailleurs presque jamais précisée, et la réaction est tout le temps supposée isotherme. De plus, toutes ces réactions ont été conduites à pression atmosphérique. Il est aussi possible se s'interroger sur la qualité du contact gaz solide dans ces thermobalances.

Il reste donc beaucoup à faire tant du point de vue des études cinétiques systématiques des porteurs les plus prometteurs, que de l'étude cinétique elle-même et des équipements utilisés.

CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE

Deux choses instruisent l'homme de toute sa nature : l'instinct et l'expérience.

Blaise Pascal (1623 – 1662)
Mathématicien et philosophe français

2.1 Problématique

La technologie de combustion en boucle chimique est porteuse de grands défis technologiques. Cette technologie offre une réponse aux problèmes environnementaux liés à la production d'énergie et d'hydrogène tout en capturant le CO_2 . Les coûts associés aux procédés de capture en précombustion ou en postcombustion restent élevés. Les problèmes de la gestion des quantités énormes de CO_2 capturées se posent également. Si les gaz sont facilement captés en sortie de réacteur, il faudra trouver une manière de les stocker ou de les revaloriser. Dans le cadre de la production d'énergie i.e. CBC classique, le moyen le plus simple de se débarrasser du CO_2 reste l'enfouissement géologique, déjà pratiqué à grande échelle en Alberta par exemple. Le 26 Juillet 2012, le DOE a annoncé un effort de financement de 7 millions de pour supporter les activités de R&D dans le domaine de la boucle chimique et de l'oxycombustion. En outre, Alstom Power recevra 1 million de US dollars pour développer son procédé de CLC basé sur la circulation d'oxyde de calcium comme porteur d'oxygène.

Au cours des années 2009 et 2010, beaucoup d'efforts ont été investis dans la recherche de nouveaux porteurs d'oxygène moins onéreux (minerais naturels). La CBC est essentiellement basée sur un procédé à lits fluidisés circulants. Même si cette solution semble être acceptée pour une application commerciale, d'autres pistes sont envisagées, toujours dans le but d'améliorer l'efficacité globale du procédé en boucle chimique.

La boucle chimique n'est pas encore commerciale, et ce à cause de plusieurs défis dont entre autres : le débit important de solide, le transfert de chaleur entre les zones réactionnelles et les cinétiques de réaction. Notons par ailleurs que pour chaque porteur d'oxygène, les mécanismes réactionnels peuvent changer du tout au tout. En effet, des métaux comme le nickel ou le cuivre ne se comporteront pas de la même façon face au méthane. Multiplions ce problème par la

diversité des combustibles qui peuvent être employés, et la matrice des voies réactionnelles se complexifie énormément. Des efforts dans ce sens sont nécessaires afin de contribuer à une meilleure connaissance de la CBC en général.

Le premier volet de cette thèse se concentrera sur la réaction entre le méthane et l'oxyde de nickel. Si des chercheurs se sont penchés sur cette réaction [33, 84, 101-107], les approches sont souvent globales et limitées à l'oxydation totale du méthane. Une des problématiques centrale sera d'étudier dans son ensemble, l'oxydation totale et partielle du méthane à travers des réactions gaz-solides mais aussi via des voies catalytiques. On cherchera en outre à caractériser la désactivation du porteur par dépôt de carbone.

Le deuxième volet de cette thèse traite la production d'hydrogène non plus à partir du méthane, mais à partir d'eau. Peu d'études ont été réalisées dans le cadre de la boucle chimique. Une des problématique sera alors de proposer des porteurs d'oxygène actifs ainsi que de caractériser leurs activités par une modélisation cinétique.

L'objet de ce projet de recherche est d'appliquer le concept de la boucle chimique à la production d'hydrogène. Comme expliqué dans le premier chapitre, la production actuelle d'hydrogène est responsable d'émission de CO_2 . En ce sens, la production de H_2 est semblable à la combustion classique du gaz naturel. La boucle chimique offre l'énorme avantage de pouvoir capter le CO_2 à la source, c'est-à-dire sans étapes de purification supplémentaires. Nous avons en outre, participé à des conférences et parlé à des interlocuteurs industriels afin de cerner les problèmes concrets et les défis futurs inhérents à la production d'hydrogène. Le problème de la gestion du CO_2 apparaissait de façon récurrente comme un problème de fond.

Parallèlement, nous avons voulu développer un outil de laboratoire afin d'étudier les différentes voies de production. Le procédé de boucle chimique est basé sur une opération en lit fluidisé, nous avons donc mis au point un micro-lit fluidisé. Notre montage expérimental a pour but de rester à petite échelle (de l'ordre du gramme) tout en s'approchant des conditions d'opération réelles.

2.2 Objectifs

D'après la revue de littérature, de nombreux axes de recherche sont encore à exploiter dans le domaine de la boucle chimique appliquée à la production d'hydrogène. À ce titre, peu d'études

cinétiques significatives en réacteurs (autre qu'ATG) n'ont encore été publiées sur le sujet. La grande majorité des travaux expérimentaux réalisés depuis les dix dernières années se concentrent sur des tests évaluant les performances de divers porteurs d'oxygène. Les auteurs proposent systématiquement des réactions générales sans s'attarder sur les mécanismes réactionnels. L'oxyde de nickel est sans aucun doute le porteur qui offre les meilleures performances en termes de conversion du méthane. Cependant, son activité catalytique une fois réduit, vient changer les voies réactionnelles.

Un autre objectif de ce doctorat, est d'investiguer une nouvelle voie de production d'hydrogène par clivage de la molécule d'eau. Le procédé de boucle chimique est tout à fait adapté à ce concept. Le porteur d'oxygène devra être réduit par un composé carboné, mais lors de sa réoxydation, l'eau pourra être employée et fournir ainsi de l'hydrogène. Ce concept n'est encore que très peu développé et s'avère très prometteur puisque l'origine de l'hydrogène n'est plus fossile, mais provient à 100 % de l'eau.

2.2.1 Objectifs principaux

Les objectifs principaux de doctorat se divisent de la façon suivante :

- 1- Développer un procédé athermique de production d'hydrogène en boucle chimique basé sur l'oxydation partielle du méthane.
- 2- Caractériser les phénomènes physico-chimiques se déroulant lors de la réaction entre le méthane et un porteur d'oxygène à base de nickel
- 3- Proposer, caractériser et tester un porteur d'oxygène à base de nickel ayant une haute capacité de transport en oxygène pour la production d'hydrogène en boucle chimique.
- 4- Caractériser les phénomènes physico-chimiques se déroulant lors de la réaction entre le l'eau et un porteur d'oxygène à base de fer et/ou de cuivre

On cherchera en outre à optimiser les conditions opératoires et à effectuer des preuves de concept.

2.3 Méthodologie expérimentale

2.3.1 Matériel

La plupart des expériences ont été réalisées en microréacteur. Le chapitre 3 de cette thèse détaille le montage expérimental développé pour cette étude. La mise au point de ce montage a constitué en grande partie au travail expérimental. Nous avons également effectué des expériences sur un lit fluidisé de plus grande capacité pouvant mettre en mouvement jusqu'à 400g de solide. Ce montage a notamment servi pour les exemples cités dans le brevet (voir annexe 1).

2.3.2 Les porteurs d'oxygène

2.3.2.1 Le porteur d'oxygène à base de nickel

L'un des porteurs, souvent référé comme $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ a été spécialement préparé par l'entreprise française Marion. En effet la méthode utilisée nécessitait du matériel spécifique, notamment pour synthétiser la spinelle NiOAl_2O_3 . De l'alumine et de l'oxyde de nickel ont été fondus à très haute température et mélangés pour former le porteur dans les proportions massiques 60 % NiO pour 40 % NiAl_2O_4 . Le solide obtenu a ensuite été traité physiquement pour atteindre une taille de particule de 80 microns environ. Les caractéristiques du porteur Marion sont reportées dans le tableau 2-2

Tableau 2-1 : Caractéristiques du porteur $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$

	Données fabricant	Mesures (méthode)
Taille des particules	82 +/- 4 μm	82 +/- 3 μm (Horiba – granulométrie laser)
Densité apparente	-	1070 (mesure en fiole jauger)
Densité des particules	-	1790 (mesure en fiole jauger + bain sonore)
Surface spécifique	9.1 +/- 0.3 m^2/g	10 +/- 1 m^2/g (BET)
Phase chimique	$\text{NiO} / \text{NiAl}_2\text{O}_4$	$\text{NiO} / \text{NiAl}_2\text{O}_4$ (DRX)
Aspect macroscopique	-	Fine poudre verte
Aspect microscopique	-	Uniforme – aspect granuleux (MBE mode LAbE)
Vitesse minimale de fluidisation	-	$U_{mf}^a = 0.65 \text{ cm/s}$ $U_{mf}^d = 0.86 \text{ cm/s}$
Composition	60% NiO (ICP)	

2.3.2.2 Les porteurs d'oxygène pour le water splitting

Les autres porteurs ont été préparés par imprégnation à humidité naissante ou par coprecipitation, méthodes traditionnellement utilisées en catalyse hétérogène. Ces méthodes de préparation sont discutées et expliquées dans l'ouvrage de référence *Catalyst Preparation, Science and Engineering* [101]. Les méthodes de préparations sont détaillées dans l'article 3 et le mode opératoire développé spécialement est présenté en annexe 2. Les caractéristiques de ces porteurs sont rapportées dans l'article 3, présenté au chapitre 8.

2.3.3 Conditions expérimentales

L'essentiel des expériences consiste à faire réagir un gaz sur un solide (le porteur d'oxygène) placé dans un réacteur opéré en système ouvert-ouvert. Les gaz sont des mélanges spécialement préparés et conditionnés en cylindres. Les gaz sont alimentés au réacteur et régulés par des contrôleurs de débits. En sortie de réacteur, un spectromètre de masse analyse la composition du gaz sortant. Il est alors possible de caractériser les phénomènes ayant lieu dans le système réactionnel par comparaison entre les conditions d'entrée et celles de sortie.

Un paragraphe propre à l'aspect expérimental se trouve dans chaque article ainsi que dans le brevet. Il comporte la nature et la composition des gaz utilisés, la masse et la nature du porteur d'oxygène, les débits de gaz ainsi que le déroulement des expériences.

2.3.4 Méthodes numériques

La modélisation des phénomènes cinétiques repose en grande partie sur les moyens informatiques. Divers logiciels et méthodes ont été utilisés à différentes fins et sont résumés ci-dessous :

Étude	Méthode	Problématique	Logiciel
Hydrodynamique du micro lit fluidisé	modélisation de la DTS par N-RPAC en série	Simuler une courbe E(t) proche de celle obtenue expérimentalement	Matlab
Cinétique des réactions catalytiques	Détermination des constantes cinétiques à partir des données expérimentales	Trouver les constantes cinétiques de deux réactions en parallèle	Polymath
Cinétique transitoire de la réduction de NiO	Détermination des constantes cinétiques à partir des données expérimentales	6 réactions en parallèle / dépendance du temps	Compilateur g95 sous linux

Cinétique de réaction de réduction de l'eau	Détermination des constantes cinétiques à partir des données expérimentales	Trouver les constantes cinétiques d'une seule réaction à consommation de solide	Sigmaplot
---	---	---	-----------

Les méthodes numériques utilisées sont basées sur la minimisation de l'erreur entre les données recueillies expérimentalement d'une part, et celles obtenues par modélisation d'autre part. Les méthodes d'évaluation sont précisées au courant de l'étude.

La plus grosse part quand à la modélisation revient à l'étude de la cinétique transitoire de réduction de NiO par le méthane. Le code numérique est intégralement reporté en annexe. Il se base sur la résolution simultanée d'équations différentielles associées au bilan de masse dans le réacteur par la méthode GEAR (méthode classique de résolution d'équations différentielles ordinaires).

CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT D'UN OUTIL DE LABORATOIRE POUR L'ÉTUDE DE RÉACTIONS GAZ SOLIDE : LE MICRO-LIT FLUIDISÉ

Quatre à six semaines au laboratoire peuvent vous faire sauver une heure à la bibliothèque.

George Quarderer
Chercheur à Dow Chemicals

3.1 Introduction

Il a été décidé de consacrer une section entière à la présentation et à la caractérisation du montage expérimental utilisé lors de ce projet. La technologie de la boucle chimique repose sur l'interaction entre un gaz réactif et un solide. Pour cela, un équipement spécifique a été développé et installé en s'inspirant des réacteurs catalytiques existants et présentés au paragraphe 3.2. Nous avons privilégié l'échelle du gramme de solide réactif, ce qui implique l'utilisation d'un microréacteur. L'avantage premier de ce type d'installation est la faible quantité de solide nécessaire pour les tests. Par conséquent, les méthodes de préparation ont été adaptées et ont pu être réalisées au laboratoire. L'utilisation d'un microréacteur a aussi comme deuxième avantage la possibilité d'étudier la cinétique de la réaction tout en s'affranchissant de l'aspect hydrodynamique qui peut être compliqué dans le cas de gros réacteurs. L'objectif général d'une mesure cinétique est de différencier la cinétique intrinsèque de la cinétique apparente, encore appelée macrocinétique. L'étude de la cinétique est indissociable de celle du réacteur surtout dans le cas de réactions catalytiques hétérogènes ou gaz solide non catalytiques.

Les réacteurs de laboratoire sont des outils importants dans le développement d'un nouveau procédé. En effet, ces réacteurs peuvent être utilisés dans les étapes de développement telles que la sélection d'un catalyseur, les études de cinétique et les preuves de concept à l'échelle du pilote. Les études cinétiques jouent un rôle fondamental dans la partie ingénierie du développement dans la mesure où la connaissance de la vitesse de réaction en fonction des conditions de fonctionnement est indispensable pour la conception d'un réacteur.

Opérer en micro-lit fluidisé est une des hypothèses principales de travail réalisée lors de la mise au point du montage expérimental. Les particules solides sont maintenues en suspension par un flux de gaz et ces conditions particulières offrent alors une bonne surface d'échange solide-gaz en vertu de la faible taille des grains de solide et d'une bonne homogénéité du lit assuré grâce à un mélange permanent. La fluidisabilité des particules est donnée classiquement suivant la classification de Geldart [109], basée sur la masse volumique des particules en fonction de leur diamètre, comme indiqué figure 3-1.

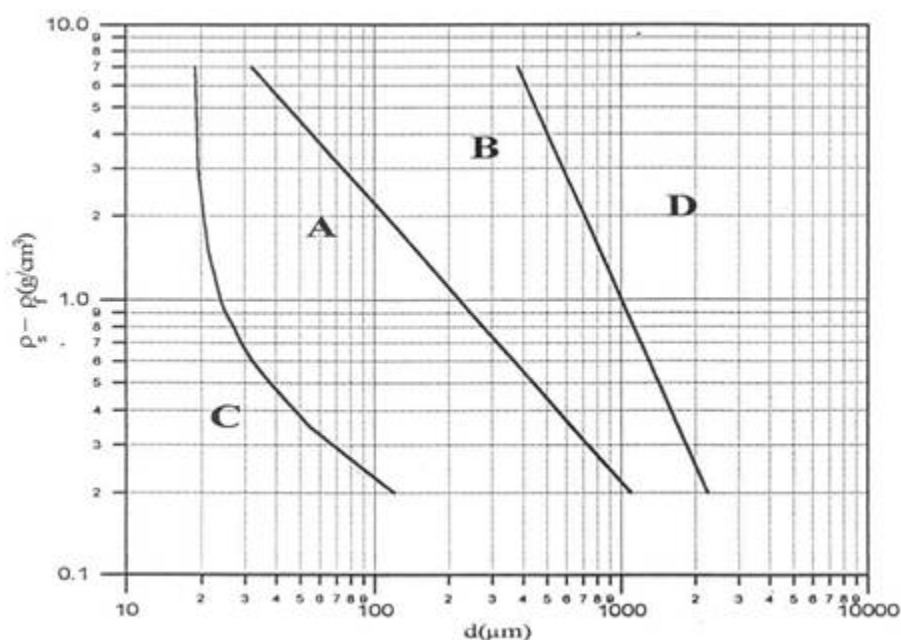


Figure 3-1 : Classification des poudres de Geldart

Typiquement, on préférera les particules de type A ou B. Plus de détails sont fournis dans l'article fondateur de Geldart [109]. Une rapide étude de la fluidisation des particules dans le micro réacteur est présentée dans ce chapitre au paragraphe 3.4.1.1.

Nous ferons tout d'abord une revue des réacteurs hétérogènes existants à l'échelle du laboratoire pour ensuite s'attarder sur le montage expérimental développé. Nous passerons ensuite à travers les divers composants du montage avant de traiter de l'hydrodynamique du système.

3.2 Réacteurs et étude cinétique

Une multitude de réacteurs est utilisée pour conduire des études cinétiques en catalyse hétérogène. Ces mêmes réacteurs sont aussi utilisés pour les réactions non catalytiques de type

gaz-solide. Il est possible de les classer de la façon suivante suivant leur mode de fonctionnement (figure 3-2).

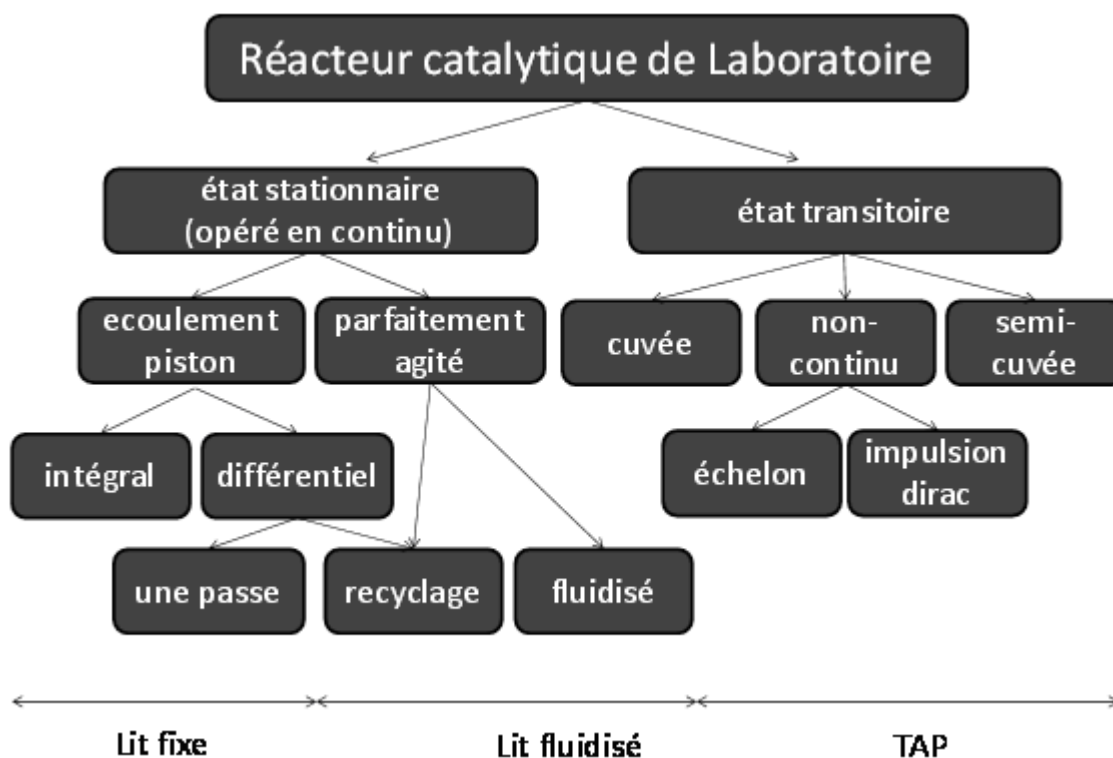


Figure 3-2 : Classification de réacteurs de laboratoire suivant leur mode d'opération

Les réacteurs de type TAP (*Temporal Analysis of Products*) se composent d'un microréacteur chauffé (et opéré sous vide) et d'un spectromètre de masse. Une valve d'impulsion à action rapide est située sur le dessus du réacteur et permet l'envoi de petites impulsions de gaz réactif. La méthodologie générale du TAP repose sur la comparaison d'une impulsion de gaz inerte (contrôlée par diffusion), avec une impulsion de gaz réactif. Ces réacteurs permettent de déterminer les mécanismes et les réactions intrinsèques, mais leur mode de fonctionnement les éloigne des conditions d'exploitation classiques des réacteurs.

Weekman et al. [110] ont publié une revue des réacteurs utilisables (qui a été reprise dans le Fogler [111] et qui est présentée en figure 3-3) pour réaliser des études cinétiques, parmi lesquels : le réacteur intégral, le réacteur parfaitement agité, le lit fluidisé, etc.

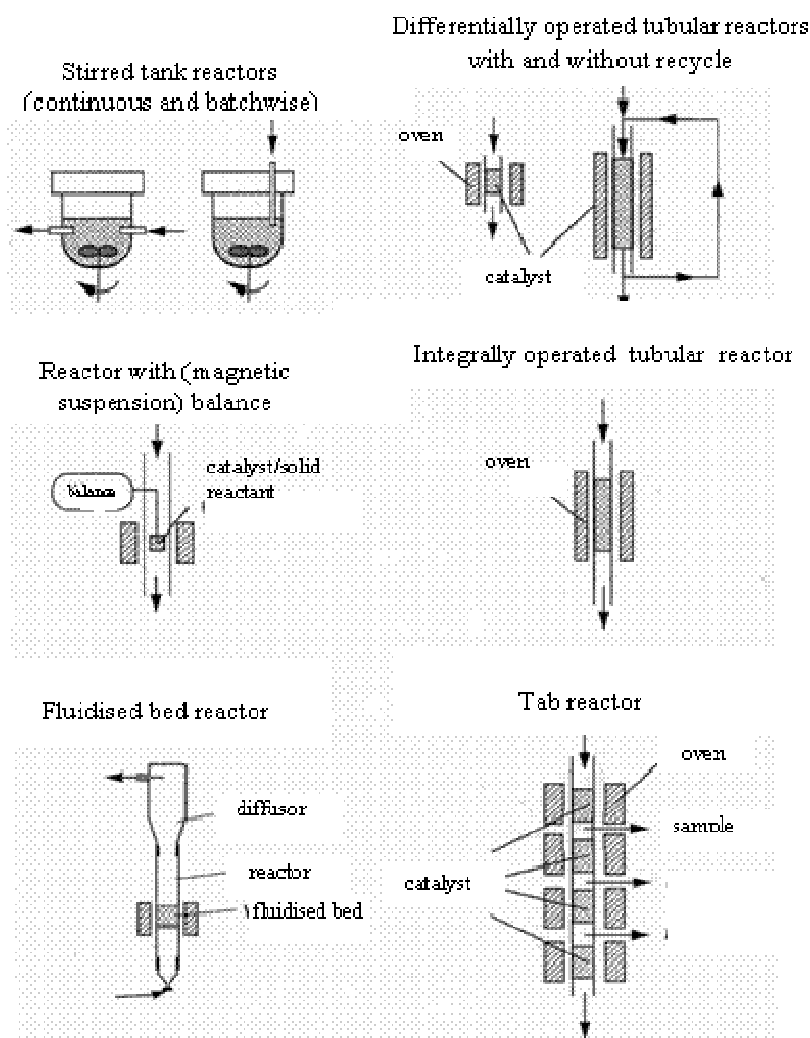


Figure 3-3 : Réacteurs de laboratoire pour études des réactions hétérogènes gaz solide

Le plus souvent des réacteurs différentiels (par opposition aux réacteurs type intégral) sont utilisés [112]. Un réacteur différentiel se caractérise par le fait que la conversion est limitée à des valeurs de 20 % maximum. Par conséquent, les changements de température et de pression tout au long du système réactionnel pourront être négligés. Ces réacteurs sont essentiellement des tubes remplis de solide (catalyseur ou réactif solide) à travers duquel circule le fluide réactif. Par opposition, les réacteurs de type intégral travaillent à conversion beaucoup plus haute. L'enjeu principal revient alors de connaître exactement le comportement de ce réacteur.

Le traitement des données issues d'un réacteur de type intégral variera énormément de celui correspondant à un réacteur différentiel. Les taux calculés à différents stades de l'avancement de

la réaction sont ensuite corrélés aux concentrations mesurées afin de calculer les paramètres cinétiques pertinents (ordres de réaction – constante de réaction). Dans le cas des réacteurs de type intégral, la concentration et la conversion ne varient pas avec le temps de réaction ni dans l'espace (réacteur tubulaire).

Deux types de réacteurs méritent un peu plus d'attention : le réacteur de type Berty et le *riser simulator* développé par le professeur Hugo De Lasa de l'Université de Western Ontario :

- le Berty : ce réacteur a pour but d'obtenir une bonne homogénéité des particules en assurant une agitation magnétique permanente. La figure 3-4 montre un schéma de fonctionnement du réacteur Berty. Les gaz réactifs sont recyclés et ainsi, les équations relatives au réacteur parfaitement agité peuvent être appliquées de façon à obtenir directement les taux de réaction [113, 114].

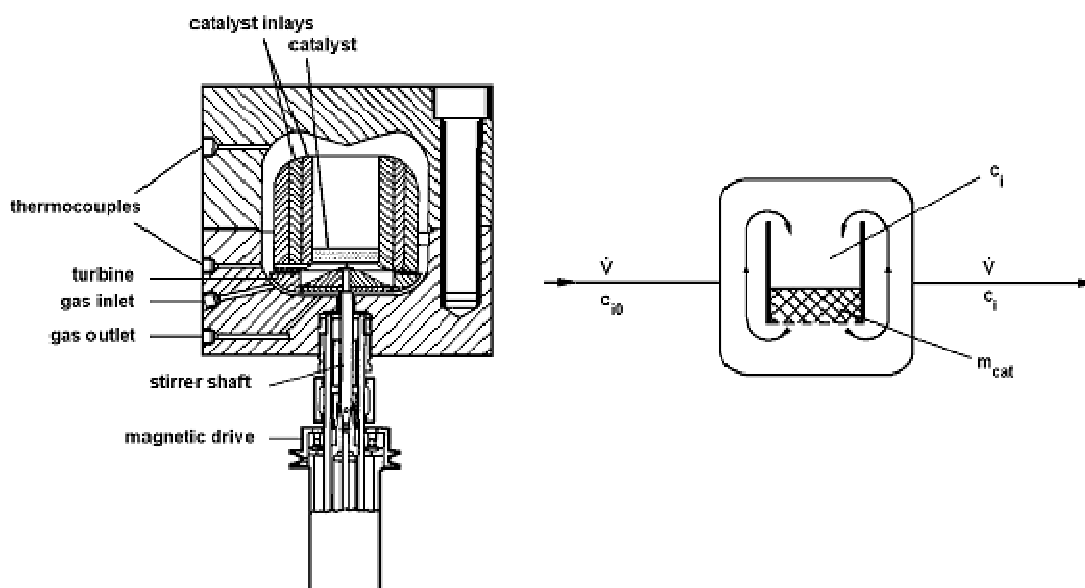


Figure 3-4 : Réacteur Berty (adapté de Baerns et al [114]).

- le *riser simulator* : développé par Hugo De Lasa, le *riser simulator* est semblable au Berty dans sa construction. Néanmoins, le lit de particule n'est pas agité mécaniquement, mais est maintenu au stade de lit fluidisé [115]. La figure 3-5 montre le schéma de ce réacteur déjà utilisé pour diverses études cinétiques, notamment en CBC [45, 106, 116]

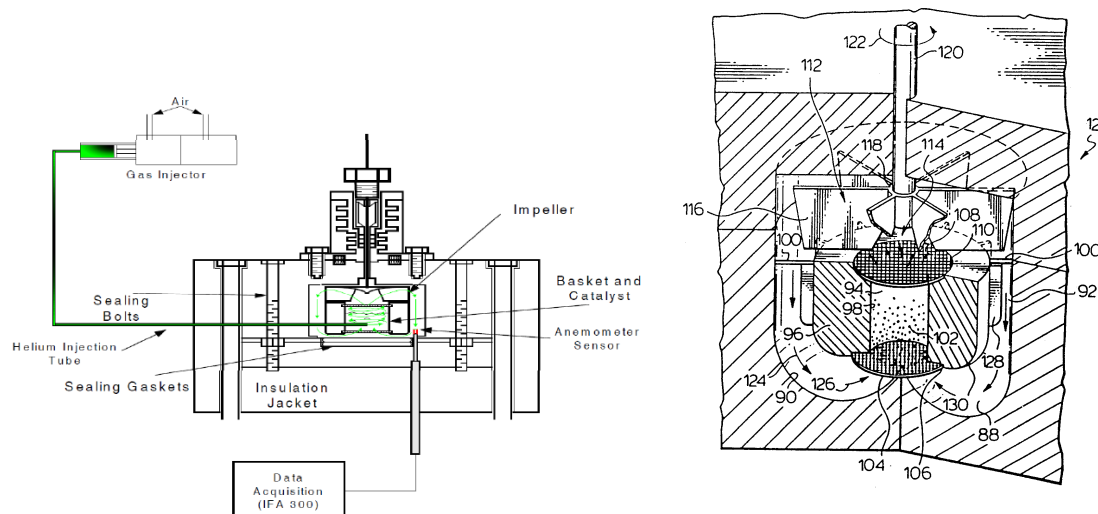


Figure 3-5 : Deux schémas de fonctionnement du *riser simulator* de l'Université de Western Ontario

La fluidisation est assurée par un ventilateur qui crée une aspiration et soulève les particules. Le gaz peut alors être injecté et de petites quantités de gaz pourront être soutirées et acheminées vers un appareil analytique. Les temps de contact peuvent être très courts et représentatifs des temps de contact réels dans les *risers* des installations industrielles. C'est d'ailleurs le principal avantage de cet appareillage d'un volume total de 45 mL. Le professeur De Lasa s'est en outre intéressé à l'étude cinétique de réaction gaz-solide dans le contexte de la boucle chimique [45, 106, 116]. Les résultats présentés dans ces articles sont issus de données recueillies grâce *au riser simulator*. Aucun modèle de transport particulier n'a été adopté puisque le réacteur est supposé être parfaitement agité. Le groupe de De Lasa a donc pu dériver une cinétique de réaction tout en s'affranchissant d'un modèle hydrodynamique, souvent incontournable lors d'étude en réacteur de plus grande taille [29].

3.3 Montage expérimental

La figure 3-6 est une illustration du schéma expérimental. Quatre contrôleurs de débits sont utilisés pour acheminer divers gaz vers un réacteur de quartz maintenu dans un four électrique. Une des lignes de gaz bulle dans un bain d'eau thermostaté afin d'alimenter de l'eau sous forme vapeur à une concentration choisie (ou un autre liquide volatil). Le spectromètre de masse sera l'outil d'analyse de choix puisque sa fréquence d'analyse permettra d'obtenir la cartographie temporelle de la composition des gaz de sortie. Divers thermocouples sont installés à plusieurs

points du système et un capteur de pression différentiel viendra enregistrer la perte de charge à travers le réacteur de quartz. Les paragraphes suivants viennent expliquer en détail les différentes composantes du système.

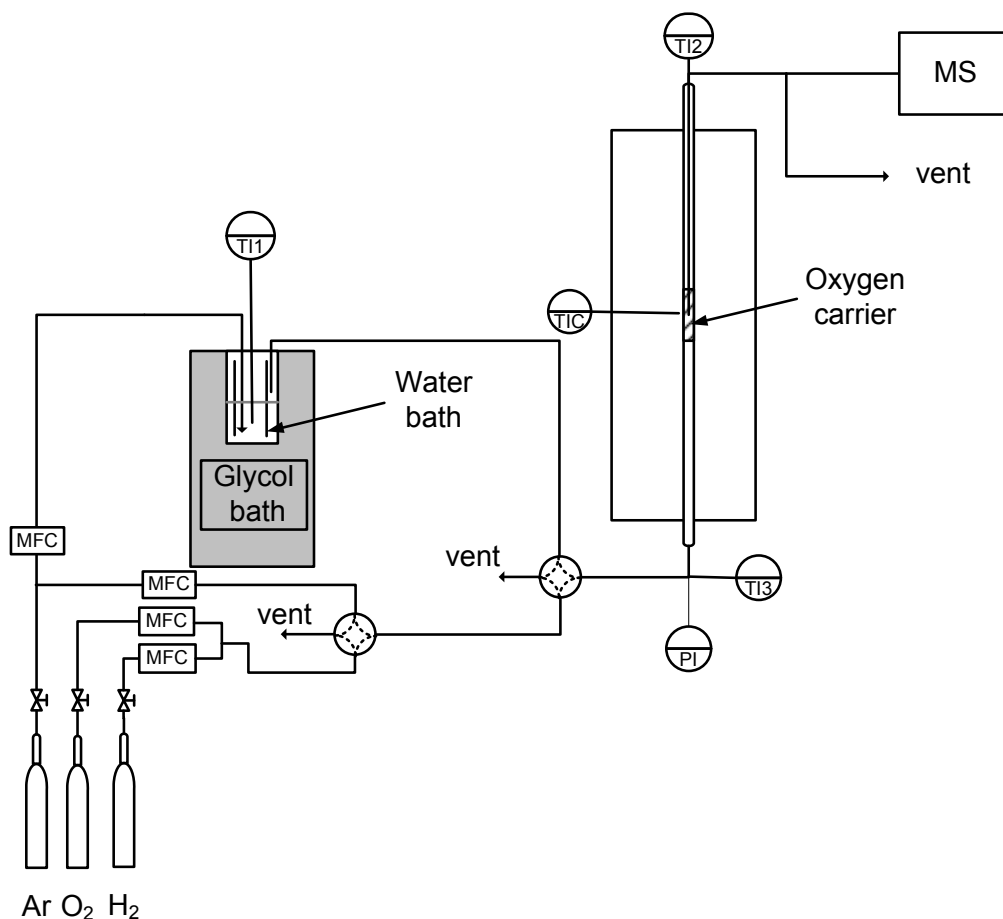


Figure 3-6 : Montage expérimental – micro-lit-fluidisé avec analyse haute fréquence des gaz en ligne par spectrométrie de masse

3.3.1 Système d'alimentation d'eau

De façon peut-être étonnante, l'alimentation en vapeur d'eau est assez délicate. En effet, il faut assurer un débit constant, stable, contrôlable et surtout quantifiable au cours du temps. Diverses solutions ont été testées expérimentalement : pompe péristaltique + vaporisation, pompe à seringue + vaporisation (figure 3-7).



Figure 3-7 : Systèmes testés pour l'alimentation de vapeur. À gauche la pompe-seringue et à droite la pompe péristaltique.

Ces solutions n'ont pas donné de résultats satisfaisants. En effet, la vaporisation se faisait dans les lignes en acier inoxydable chauffées à 200 °C, et des variations de température de chauffe de l'ordre de ± 8 °C, induisait une instabilité dans le débit de vapeur de l'ordre de 20 % (entre les valeurs minimales et maximales mesurées). Au lieu de vaporiser l'eau par chauffage, une autre solution a été testée avec succès. C'est le bullage d'un gaz dans un bain d'eau, qui a été retenu comme meilleure solution. L'argon est alimenté et régulé via des contrôleurs massiques de débit jusqu'à une cellule immergée dans un bain de glycol. La figure 3-8 présente le système employé. La ligne sortant du système est chauffée et maintenue à plus de 120 °C pour éviter toute condensation. La stabilité de ce système provient de l'excellent contrôle de température de la cellule immergée dans le bain de glycol. On pourra regretter que les lois d'équilibres liquide-vapeur (Antoine – Clapeyron) ne permettent pas de prévoir la fraction d'eau emportée par l'argon. En effet, une calibration est nécessaire afin de connaître la quantité d'eau évaporée pour un couple température-débit de gaz donné.

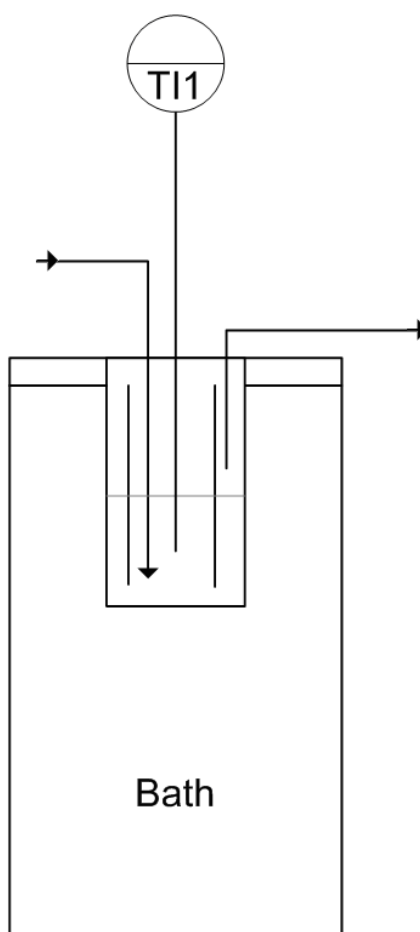


Figure 3-8 : Système d'alimentation d'eau par bullage

La calibration du bain thermostaté a été réalisée avec un système absorbant l'eau (driérite – voir figure 3-9).



Figure 3-9 : absorbeur d'humidité utilisé pour calibrer le système d'alimentation d'eau

Environ 10 g de drierite (CaSO_4) sont placés dans une cartouche et sont laissés en contact avec le gaz humide. Il est alors possible de déterminer la fraction d'eau évaporée contenue dans le gaz vecteur par différence de masse. Pour vérifier que ce système absorbe 100% de l'eau contenue dans le gaz, une deuxième cartouche de drierite a été placée en série. Aucun changement de masse n'a été constaté pendant une heure d'opération sur la deuxième cartouche. Ceci valide donc l'efficacité des cartouches de drierite.

Ce système donne des résultats tout à fait satisfaisants tant au niveau de la reproductibilité de la concentration d'eau, qu'au niveau du comportement hydrodynamique du gaz comme en témoigne la figure 3-10.

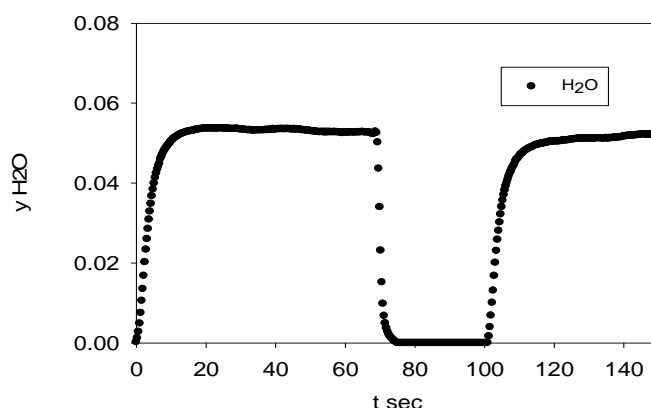


Figure 3-10 : Profile de concentration du gaz humide 5.5 % vol. d'eau dans l'argon au spectromètre de masse en sortie du bulleur

3.3.2 Système d'alimentation des gaz

Les différents gaz sont alimentés via des régulateurs de débits massiques. Le montage comporte quatre régulateurs fonctionnant sur la plage 0 – 100 ml/min. Notons que ces valeurs sont rapportées à 0 °C / 1 atm, comme il est d'usage pour les régulateurs de débits. Il convient donc de corriger les valeurs avec la température de la pièce et la pression du moment. Un logiciel permet de piloter ces quatre régulateurs. La valeur du C_p de chaque gaz doit être entrée dans les paramètres du logiciel. En effet, le fonctionnement de ces régulateurs est basé sur le refroidissement d'un fil chaud, le C_p du gaz – ou le C_p moyen d'un mélange de gaz – est donc la

propriété importante ici (pour plus d'informations, voir l'article fondateur de King publié en 1914 [117]). Les débits ont été vérifiés grâce à un débitmètre à bulle et l'erreur sur la mesure est négligeable.

3.3.3 Système d'analyse – le spectromètre de masse

Un spectromètre de masse de type quadripôle (par opposition au secteur magnétique) est branché sur l'échappement du réacteur et permet de suivre en temps réel les gaz choisis d'après leurs rapports masse/charge (relié aux masses moléculaires). Ce spectromètre de masse a été spécialement conçu pour l'analyse de gaz par la firme anglaise Hiden Analytical. La figure 3-11 ci-après montre l'ensemble des composantes du système. L'association d'une pompe à huile et d'une pompe turbomoléculaire assure un vide aux alentours de 10^{-6} torr à l'intérieur de la chambre.

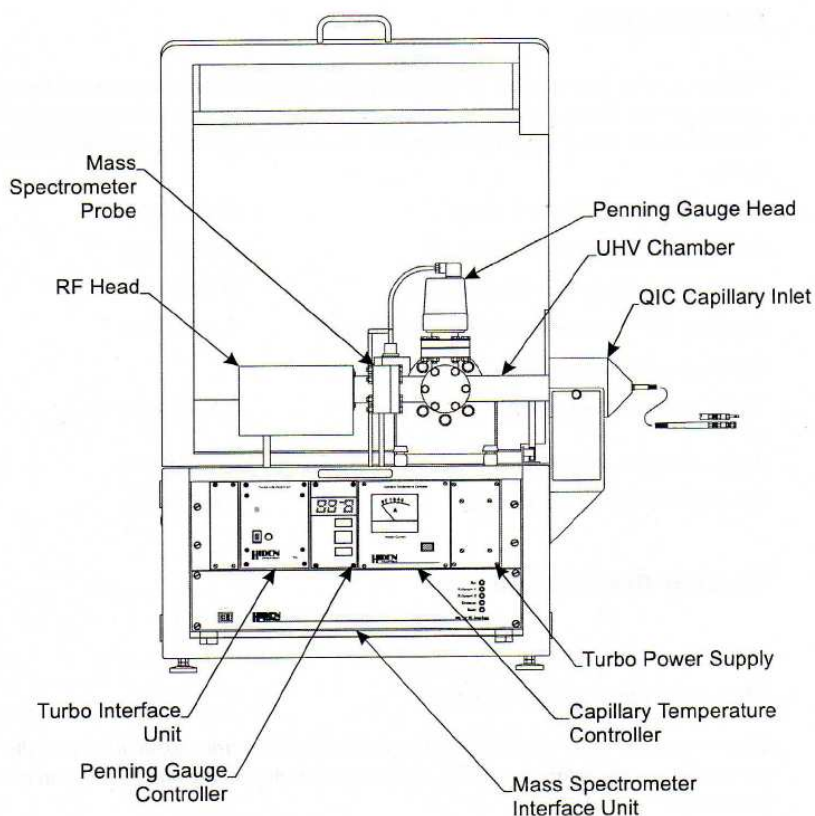


Figure 3-11 : Vue d'ensemble du spectromètre de masse QIC 20

Le spectromètre de masse fonctionne en continu ainsi une fraction-échantillon de gaz est prélevée et est acheminée via un capillaire de silice à la chambre sous vide. Une pompe *by-pass* a été installée afin d'augmenter le débit dans le capillaire et d'avoir une réponse rapide du spectromètre de masse. Un débit d'aspiration du capillaire d'environ 4 ml/min a été mesuré. Le capillaire mesurant 1.20 m de long et ayant un diamètre interne de 0.3 mm, les gaz voyagent alors à la vitesse d'environ 95 cm/s. Notons qu'un phénomène de rétention a été observé pour les gaz polaires tels que la vapeur d'eau et le CO₂. Il faut donc un peu plus d'une seconde aux gaz pour parcourir le capillaire maintenu à 160 °C. La figure 3-12 montre comment le capillaire est raccordé à l'appareil.

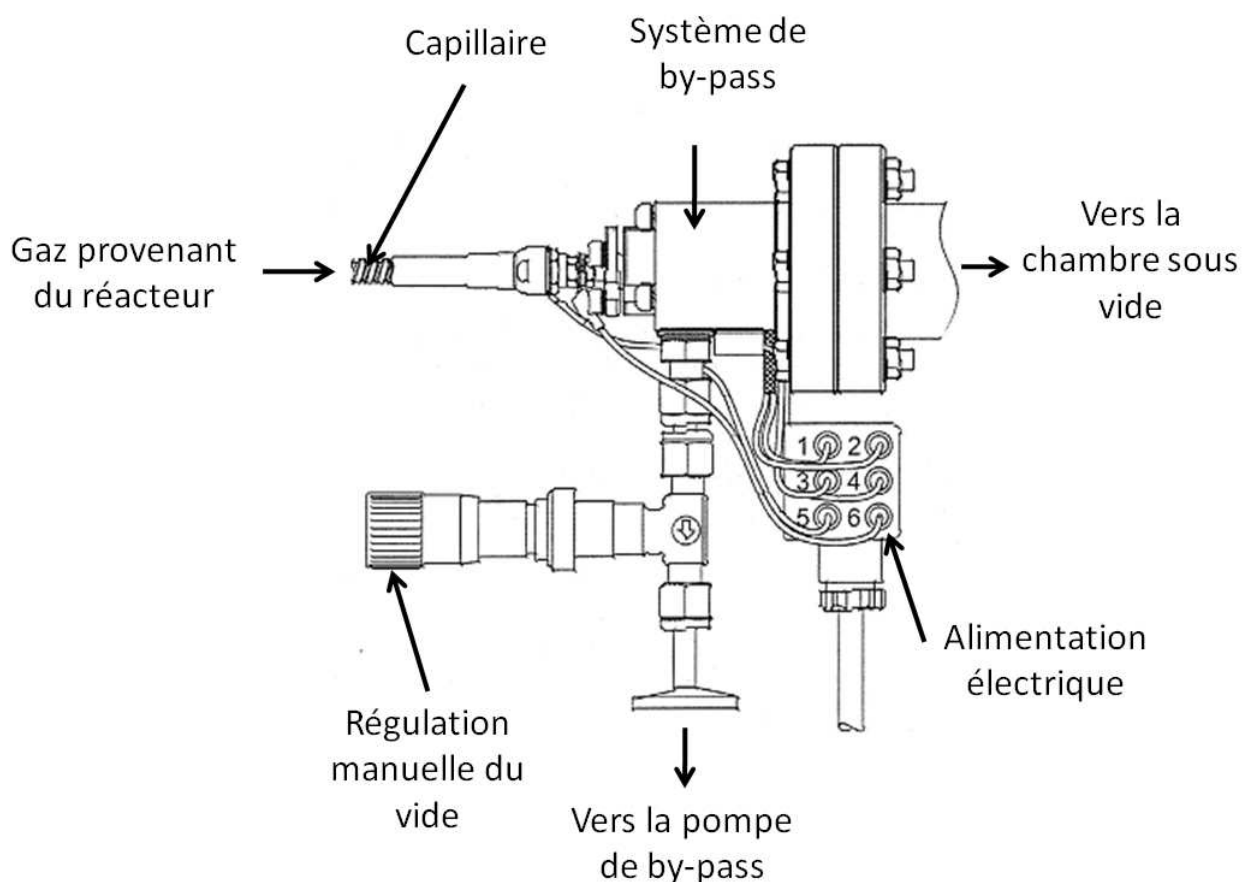
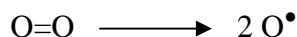


Figure 3-12 : Vue de l'installation du capillaire et du système de by-pass

On sélectionne les rapports masse sur charge m/z : 2, 32, 18, 16, 44, 28 et 40 pour respectivement l'hydrogène, l'oxygène, l'eau, le méthane, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et l'argon. À noter que certains fragments se retrouvent sur la même ligne (même rapport m/z) qu'une autre molécule. Par exemple une partie du dioxygène se fractionne donnant :



Ce radical d'un rapport $m/z=16$ est alors aussi comptabilisé comme du méthane. Un traitement des données et une calibration systématique permettent alors d'obtenir les ratios molaires des gaz sélectionnés et aboutissent à une cartographie complète seconde par seconde, des gaz d'échappement. En effet, les gaz présentent diverses sensibilités au spectromètre de masse, aussi nous normaliserons tous les gaz vis-à-vis de l'argon. Ainsi, par exemple, le signal de l'hydrogène devra être divisé environ par 2. Une méthodologie a été développée et fait intervenir un coefficient propre à chaque gaz. Malheureusement, ce coefficient change légèrement avec le temps, et la composition des gaz. Ainsi une calibration à l'aide d'une bouteille de gaz spécialement préparée sera utilisée avant et après chaque expérience de manière à déterminer avec précision ces coefficients. Un script Matlab permet d'obtenir la composition des gaz de sortie en % vol. Il est ainsi possible, grâce à un bilan de masse, de connaître les changements sur le solide (perte d'oxygène, coking). D'une façon systématique, l'eau est plus retenue dans le capillaire du spectromètre de masse. Les profils de concentration relatifs à l'eau sont donc décalés dans le temps par rapport aux autres gaz.

Les incertitudes sur les valeurs des concentrations sont obtenues en répétant des calibrations (analyse d'un mélange de gaz d'un cylindre certifié). Le tableau suivant récapitule les valeurs :

Tableau 3-1 : Erreurs sur la concentration donnée par le spectromètre de masse

	Valeur cylindre	E1 %	E2 %	E3 %	E4 %	E5 %	Moyenne %	écart type	erreur	incertitude relative
CH ₄	3,25%	3,25	3,23	3,27	3,38	3,21	3,27	0,066	0,133	4%
CO	3,18%	3,19	3,22	3,16	3,29	3,15	3,20	0,056	0,113	4%
CO ₂	4,22%	4,21	4,18	4,26	4,23	4,27	4,23	0,037	0,073	2%
H ₂	3,74%	3,75	3,72	3,78	3,75	3,79	3,76	0,028	0,055	1%
O ₂	21,10%	21,6	21,1	20,3	21,51	21,54	21,21	0,568	1,135	5%

Note : la largeur de l'intervalle dans lequel sont regroupées 95% des mesures vaut 4σ . L'erreur est donc évaluée à $\pm 2\sigma$.

3.3.4 Le réacteur

Des tubes en quartz ont été spécialement conçus pour cet équipement. Un fritté en quartz est placé au centre du réacteur et joue le rôle de distributeur. Le diamètre de ces tubes est de 7 mm. Généralement entre 0.2 et 2 g de solide est introduit. La figure 3-13 est composée de trois photos du réacteur chargé de 1 g de $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$. En lit fixe, le lit mesure 2 cm de haut. Lorsque le gaz est alimenté à 20 mL/min, le lit se soulève pour osciller entre 3 et 3.5 cm de hauteur (voir photo de gauche sur la figure 3-13)

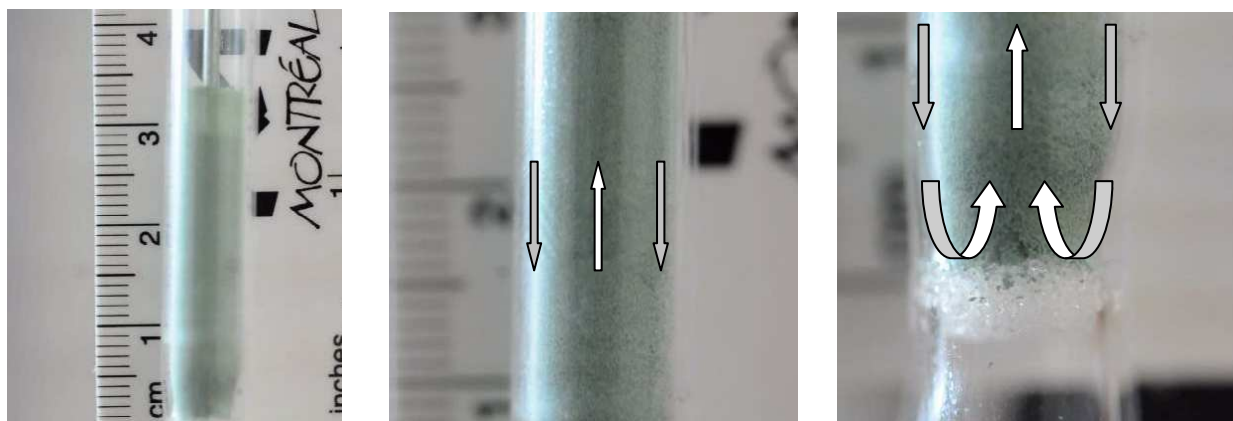


Figure 3-13 : Photographies du réacteur de quartz – les flèches représentent le mouvement des particules lors de la fluidisation

La figure 3-13 présente également les mouvements des particules au sein du lit. On remarque que les particules sont très bien mélangées, qu'elles remontent par le centre du réacteur et qu'elles redescendent par les parois.

3.3.5 Les capteurs différentiels de pression

Afin de s'assurer de la fluidisation, des capteurs de pression différentielle ont été installés en amont et en aval du réacteur. Cet équipement n'a pas donné lieu à une étude systématique, mais a plutôt servi de moyen de contrôle. Les données sont enregistrées par les capteurs puis envoyées à un ordinateur équipé du logiciel Labview[®]. On peut alors enregistrer les données avec une fréquence d'un point par seconde. La figure 3-14 présentée ci-dessous montre l'évolution de la différence de pression entre le haut et le bas du réacteur en fonction de la vitesse linéaire des gaz.

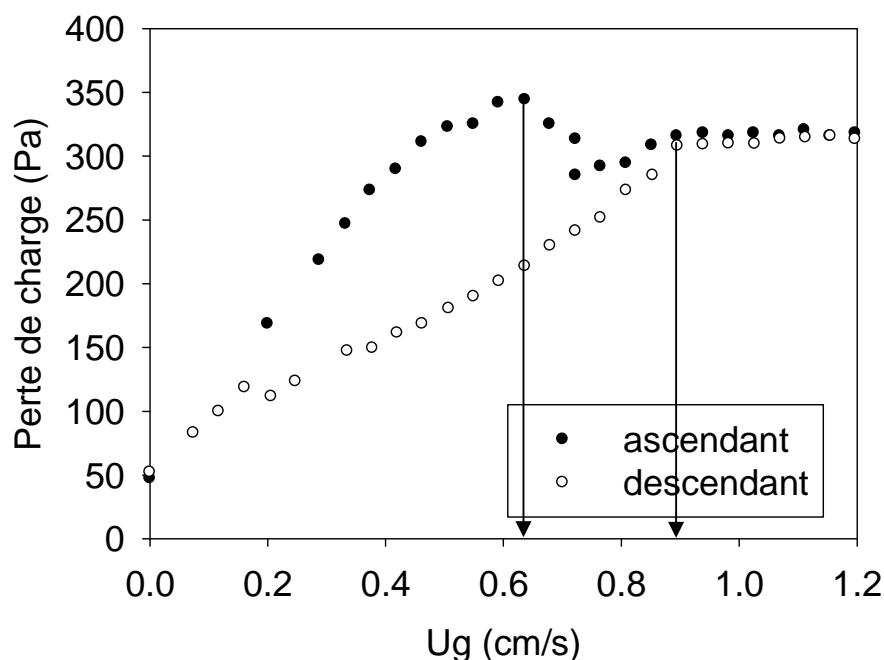


Figure 3-14 : Évolution de la perte de charge sur 1 g de NiO/NiAl₂O₄ en fonction de la vitesse linéaire des gaz ascendante ou descendante

On remarquera que les données obtenues en augmentant ou en diminuant la vitesse sont différentes. Ce phénomène est attribuable aux effets de paroi, très bien expliqué dans la littérature spécialisée relative aux micro-lits fluidisés [118-121]. Souvent, la vitesse minimale de fluidisation est déterminée suivant la méthode de Richardson (i.e. en vitesse de gaz descendante). Ici, nous différencierons U_{mf}^a et U_{mf}^d : $U_{mf}^a = 0.65$ cm/s ; $U_{mf}^d = 0.86$ cm/s

3.4 Caractérisation du système réactionnel

3.4.1 Régime de fluidisation

La fluidisation de particules est régie par nombre de corrélations s'appuyant sur les caractéristiques physiques intrinsèques des particules ainsi que par rapport au gaz porteur utilisé.

Le tableau suivant rassemble les principales caractéristiques de la fluidisation du porteur NiO/NiAl₂O₄ dans l'argon. Le tableau 3-2 présente des résultats relatifs au type d'écoulement dans le réacteur. L'annexe 3 fournit un complément d'information à cette étude.

Tableau 3-2 : Caractéristiques du régime de fluidisation

q _g (ml/min)	1 atm – 0°C	20	30	40	50
	1 atm – 800 °C	78.6	118	157	196
U _g (cm/s)	1 atm – 800 °C	3.41	5.11	6.80	8.49
Re en tube vide (800 °C)	$\frac{d_r * U_g * \rho_g}{\mu_g}$	2	3	4	5
Re _p (800 °C)	$\frac{d_p * U_g * \rho_g}{\mu_g}$	0.03	0.04	0.05	0.06
GHSV (h ⁻¹) (800 °C)	$\frac{q_g}{V_r}$	2320	3634	5036	6539

avec :

$$d_p = 100 \mu\text{m}$$

$$\rho_p = 1070 \text{ kg/m}^3 \text{ (mesurée en éprouvette)}$$

$$m_p = 1.0007 \text{ g}$$

$$\mu_g = 4.18 \text{ E-5 Pa.s (Argon à 800°C)}$$

$$d_r = 7 \text{ mm}$$

$$V_r = V_p / \varepsilon = (m_p / \rho_p) / \varepsilon$$

$$\rho_g = 0.318 \text{ kg/m}^3 \text{ (Argon à 800°C)}$$

Les valeurs de GHSV sont assez grandes et témoignent du faible temps de contact entre le gaz et le solide (de l'ordre de la seconde).

La vitesse minimale de fluidisation a été obtenue à l'aide de capteurs de pression installés aux extrémités du réacteur. Des corrélations ont été développées par divers auteurs afin de prédire U_{mf} . Cependant, ces corrélations empiriques ont été obtenues dans des réacteurs de plus gros diamètres. Le tableau 3-3 récapitule les corrélations usuelles utilisées pour calculer U_{mf} . Elles sont basées sur le diamètre des particules, la masse volumique du gaz, sa viscosité et la masse volumique des particules. Les valeurs numériques sont rapportées pour le porteur NiO/NiAl₂O₄, à pression et températures ambiantes. L'agent fluidisant est l'argon dans ce cas. On rappelle les valeurs expérimentales trouvées pour la fluidisation de NiO/NiAl₂O₄ dans le micro réacteur de 7 mm de diamètre interne : $U_{mf}^a = 0.65 \text{ cm/s}$; $U_{mf}^d = 0.86 \text{ cm/s}$

Tableau 3-3 : Corrélations utilisées classiquement pour le calcul de U_{mf}

Equation	U_{mf} calculée	Auteur
$U_{mf} = \frac{7.169 \times 10^{-4} d_p^{1.82} (\rho_p - \rho_g)^{0.94} g}{\rho_f^{0.06} \mu^{0.88}}$	0.43 cm/s	Leva [122]
$U_{mf} = \frac{7.01 \times 10^{-16} d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{\mu}$	0.16 cm/s	Pillai and Raja [123]
$U_{mf} = \frac{\Psi^2 d_p^2}{1.5 \times 10^8} \frac{\rho_p - \rho_g}{\mu} g \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}}$	0.10 cm/s	Kunii and Levenspiel [124]
$U_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{1.65 \times 10^{15} \mu}$	0.13 cm/s	Wen and Yu [125]

Toutes les valeurs calculées et présentées dans le tableau 3-3 sont de loin inférieures aux valeurs d' U_{mf} déterminées expérimentalement. Les effets de paroi sont tenus responsables pour cette différence. En effet, il est possible de quantifier cette contribution comme une force de la paroi sur la surface du lit (i.e. une pression). Cette force supplémentaire s'ajoute au poids du solide et induit une résistance à la fluidisation. Nous ne nous attarderons pas sur la quantification de cet effet de paroi, mais une étude en profondeur serait sans aucun doute très utile pour le domaine de fluidisation réalisée dans des systèmes micro.

3.4.2 Étude de l'hydrodynamique du système par la distribution du temps de séjour

Nous avons étudié l'hydrodynamique du système en caractérisant la distribution du temps de séjour (DTS) du gaz traversant le système. Une vanne permet d'envoyer le gaz sous la forme d'un créneau. L'analyse de la distorsion de ce signal d'entrée permettra alors de caractériser le type d'écoulement dans le réacteur (voir figure 3-15).

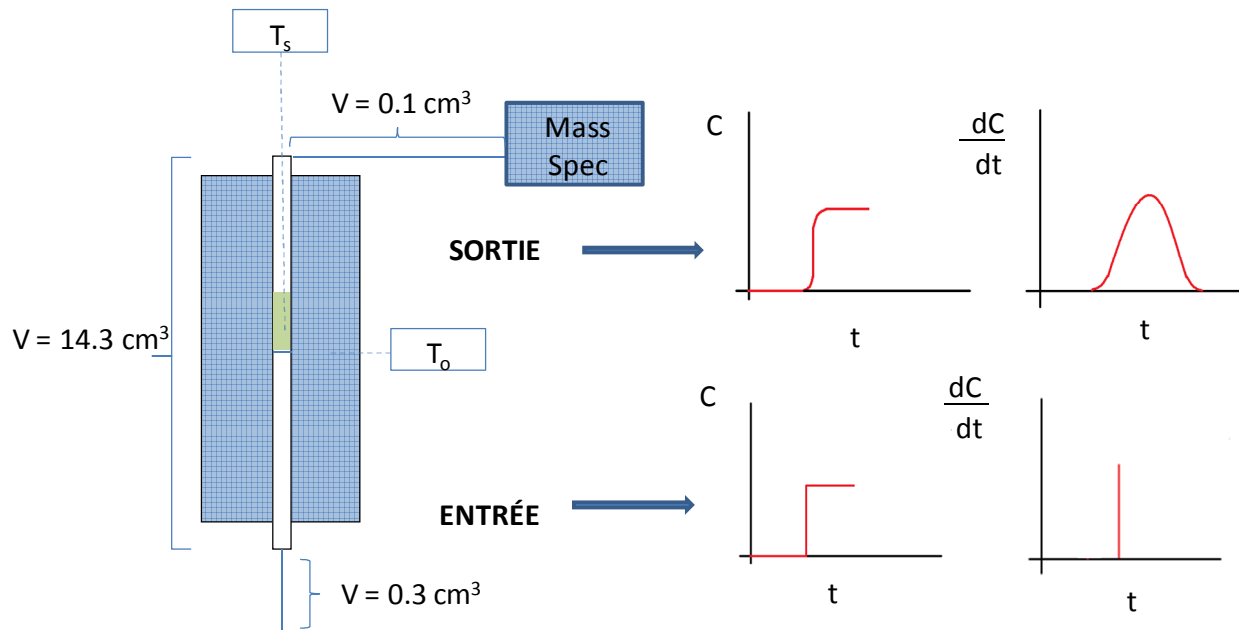


Figure 3-15 : principe de l'analyse de l'hydrodynamique avec un traceur (échelon)

Un modèle de N-réacteurs parfaits agités en continu (RPAC) en série permet de qualifier le type de régime d'écoulement.

Le nombre de réacteurs en série est trouvé d'après l'équation de la DTS pour n-réacteurs de même volume en série :

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{(N-1)! \tau_i^n} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

Nous avons étudié la distribution du temps de séjour du système et comparé les résultats en fonction de la vitesse linéaire des gaz. 4 différentes vitesses ont été testées en tube vide et sur 1g de solide (alumine). La vanne est actionnée au temps $t=0$. Le gaz passe alors de 100 % argon à 10 % H_2 . La figure 3-16 présente les courbes $E(t)$ ainsi que la courbe DTS simulée par N-RPAC en série. Le graphique de gauche donne les résultats obtenus en tube vide et le graphique de droite présente ceux obtenus avec 1 g d'alumine. Les deux graphiques sont presque similaires.

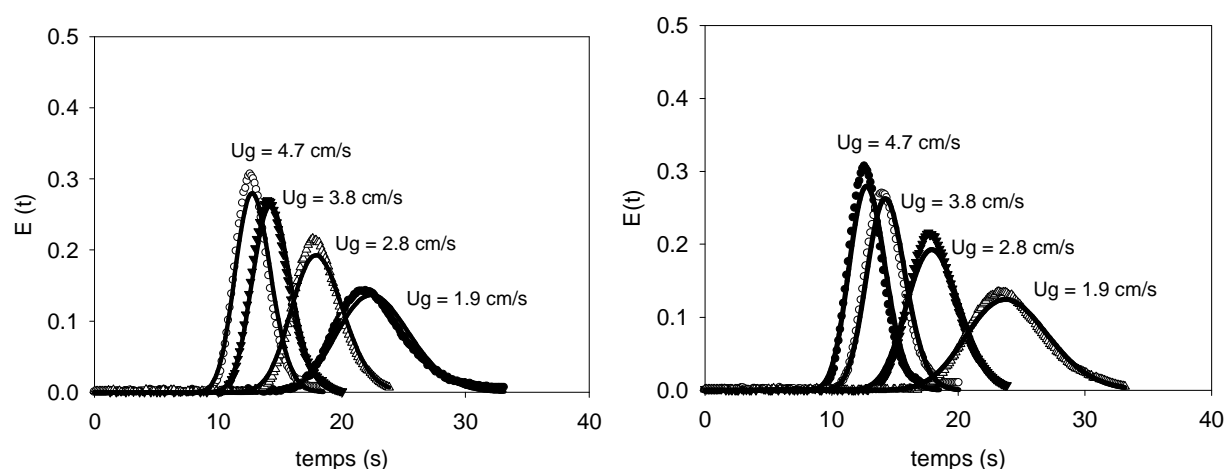


Figure 3-16 : Courbes $E(t)$ pour plusieurs vitesses de gaz en tube vide (à gauche) ou chargé avec 1 g d'alumine (à droite)

Le code Matlab utilisé pour générer les courbes à partir des données du spectromètre de masse est présenté en annexe 4. Pour cette étude particulière, nous avons abaissé la fréquence d'analyse à 10 Hz (une mesure toutes les 100 ms).

Les nombres de réacteurs parfaitement agités en continu sont récapitulés dans le tableau 3-4. On y présente aussi t_m , le temps de résidence moyen.

Tableau 3-4 : Analyse de la distribution du temps de séjour et résultats de la modélisation

U_g (cm/s)	t_m (s)	N-RPAC	R^2	
4,7	11,7	75	0,988	tube vide
3,8	13,3	73	0,990	
2,8	16,9	70	0,989	
1,9	22,8	60	0,981	
4,7	11,9	81	0,988	1 g d'alumine
3,8	13,4	79	0,991	
2,8	16,1	76	0,985	
1,9	22,2	56	0,99	

Dans tous les cas, le nombre de RPAC associés en série est élevé et indique clairement que l'écoulement du gaz dans le système est de type piston. Ce comportement est plus marqué quand la vitesse linéaire des gaz est plus élevée. La présence du solide ne change pas cette observation. Les temps de résidence moyens sont du même ordre de grandeur avec ou sans solide (un peu plus court lorsque le solide est présent dans le réacteur à cause de la réduction du volume du tube).

3.5 Conclusion

Le montage réalisé pour l'étude de réactions gaz-solide a été caractérisé et testé afin de s'affranchir des problèmes d'hydrodynamique. Une opération en lit fluidisé est recommandée afin d'assurer une homogénéité de la température au sein du lit de particules. L'essentiel des études réalisées pour la cinétique des réactions gaz-solide est fait en balances thermogravimétriques, et notre objectif est clairement de sortir de ce schéma. Le matériel utilisé depuis le contrôle du débit des gaz, en passant par le four et par le détecteur de gaz, est caractérisé par une certaine incertitude. Un exemple de calcul d'incertitudes est présenté en annexe 5.

Les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres 6, 7 et 8 sont basés sur ce montage. Une version plus intégrée du montage pourrait être envisagée afin de limiter l'encombrement et d'optimiser le temps d'expérience. Il serait en outre bénéfique de penser à un système pour changer rapidement le solide.

Il serait aussi intéressant de poursuivre le travail de caractérisation de la fluidisation gaz-solide dans ce type de microréacteur puisque très peu d'études à ce sujet ont été publiées. On pourra notamment s'attarder à caractériser les effets de parois responsables de la grande différence entre U_{mf}^a et U_{mf}^d . Un effort de miniaturisation est encore possible, puisque certains groupes de recherche travaillent sur la fluidisation de particule en microcanaux [118].

CHAPITRE 4 DESCRIPTION DES ARTICLES ET DU BREVET

Un auteur gâte tout quand il veut trop bien faire.

Jean de La Fontaine (1621 - 1695)

Poète et moraliste français

Ce court chapitre présente les trois articles présentés dans cette thèse de doctorat ainsi que le brevet. Les articles sont reportés en intégralité dans les chapitres 5, 6 et 8, et de façon identique à l'article original de journal. Pour satisfaire aux exigences relatives au formatage de la thèse à l'École Polytechnique, seule la disposition des figures dans le texte a été modifiée par rapport aux articles originaux. De plus le brevet ne pouvant pas être inclus dans le corps de la thèse, celui-ci est présenté dans sa version intégrale en annexe 1. Le chapitre 7 est complémentaire des articles 1 et 2 (i.e. chapitres 5 et 6). Tout en s'appuyant sur les observations réalisées dans ces deux articles, ce chapitre traite de la modélisation de la cinétique transitoire de la réduction de NiO par le méthane.

Le premier article intitulé *Hydrogen production through chemical looping using NiO/NiAl₂O₄ as oxygen carrier*, a été publié dans le journal *Chemical Engineering Science*, en mars 2011. Cet article présente les résultats d'essais expérimentaux visant à produire de l'hydrogène par oxydation partielle du méthane à l'aide d'oxyde de nickel. Les tests ont été réalisés dans le microréacteur opéré en lit fixe, couplé à un spectromètre de masse en ligne. Nous avons réussi à démontrer qu'en contrôlant l'état d'oxydation du porteur d'oxygène (NiO), il était possible de choisir entre oxydation totale ou partielle du méthane

Le brevet FR 2956656 détaille un procédé de fabrication de gaz de synthèse en boucle chimique et a été publié le 26 août 2011. L'invention a pour objet de remédier au dégagement de CO₂ lors de la production d'hydrogène ou de gaz de synthèse en fournissant un procédé de préparation de l'hydrogène avec une capture intrinsèque du CO₂ par la production d'effluents concentrés en CO₂. L'invention se base sur un procédé cyclique de production de gaz de synthèse comprenant une première étape d'oxydation d'un solide oxydable porteur d'oxygène, une deuxième étape de

purge, une troisième étape de combustion avec production de CO_2 , une quatrième étape de production de gaz de synthèse et une cinquième étape de purge. Divers combustibles pourront être utilisés et alimentés dans des réacteurs à lit fluidisé, de préférence en mode batch. L'invention est basée sur l'utilisation d'un même solide comme porteur d'oxygène, comme vecteur thermique et, dans le cas du vaporéformage, comme catalyseur. La phase d'oxydation est fortement exothermique, elle génère la chaleur nécessaire à la réaction de SMR (phase 4) fortement endothermique. Cette chaleur est portée directement par le solide qui jouera le rôle de catalyseur en phase 4 (vaporéformage). Ce même solide permet également de transporter l'oxygène nécessaire à la phase 3 (combustion), ce qui permet de réaliser une combustion en absence d'azote et donc de produire du CO_2 concentré. L'invention se distingue de l'état de l'art par la division de la phase de réduction en 2 étapes : une étape durant laquelle la réaction de combustion complète est favorisée et une étape durant laquelle la réaction de vaporéformage est favorisée. Cette division permet d'obtenir d'une part un gaz de synthèse non pollué par du CO_2 et d'autre part du CO_2 concentré.

Le second article intitulé *Steam carbon gasification of a nickel based oxygen carrier*, a été publié en Avril 2011 dans le journal *Fuel*. Cet article soulève une problématique qui n'a jamais été abordée dans la boucle chimique, celle de l'élimination du carbone pouvant se déposer sur les porteurs d'oxygène à base de nickel (qui sont d'ailleurs considérés comme les plus prometteurs). Nous avons caractérisé ces formations de carbone et nous fournissons une solution pour régénérer ce porteur d'oxygène. En effet, si du carbone reste sur le porteur, alors lorsqu'il sera introduit dans le réacteur à air, le carbone sera brûlé et produira des oxydes de carbone, ce qui va à l'encontre du principe même de la boucle chimique. Nous montrons donc dans cet article, qu'un traitement à la vapeur est extrêmement efficace pour gazéifier le carbone déposé sur les amas de nickel métallique. Le résultat de ce traitement à la vapeur produit un mélange équimolaire de CO et de H_2 , ce qui peut en soit, être une amélioration au procédé de reformage en boucle chimique pour la production d'hydrogène en boucle chimique. Nous avons également démontré dans cet article que le nickel a le pouvoir de casser la molécule d'eau afin de produire de l'hydrogène.

Le troisième et dernier article est légèrement différent des deux premiers et s'intitule *Kinetics of copper-iron based oxygen carriers for hydrogen production by chemical looping water splitting*. L'article a été publié dans le *International Journal of Hydrogen Energy* en Mai 2012. Celui-ci se concentre toujours sur la production d'hydrogène en boucle chimique, mais cette fois-ci, la

source de l'hydrogène est l'eau, et non un combustible fossile. Les porteurs d'oxygène capables de casser la molécule d'eau sont essentiellement à base de fer et de cuivre. Des porteurs à base de cuivre et/ou de fer ont été préparés suivant deux méthodes, i.e. la coprecipitation et l'imprégnation à humidité naissante. Ces solides ont ensuite été testés dans le micro-lit fluidisé couplé au spectromètre de masse. Les données recueillies ont permis de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction de production d'hydrogène à partir de l'eau. Nous avons appliqué des méthodes classiques de détermination des mécanismes réactionnels mis en jeu (Hancock et Sharp). Le porteur mixte cuivre-fer préparé par coprecipitation (Fe-Cu CoPr) s'est montré moins performant que celui préparé par imprégnation à humidité naissante (Fe-Cu IWI) en termes de vitesse de réaction. Cet article est le premier à traiter d'un porteur mixte Cu-Fe ainsi que la détermination des paramètres cinétiques en micro-lit fluidisé. Nous nous sommes concentrés sur l'oxydation des oxydes inférieurs de fer et de cuivre puisque leur réduction a déjà été largement discutée dans la littérature.

CHAPITRE 5 ARTICLE 1: HYDROGEN PRODUCTION THROUGH CHEMICAL LOOPING USING NiO/NiAl₂O₄ AS OXYGEN CARRIER¹

Les ingénieurs en génie chimique ne sont pas des personnes très fréquentables, ils aiment les hautes températures et les fortes pressions.

Steve LeBlanc
Professeur de génie Chimique à l'Université de Toledo

5.1 Abstract

A new autothermal route to produce hydrogen from natural gas via chemical looping technology was investigated. Tests were conducted in a micro-fixed bed reactor loaded with 200 mg of NiO/NiAl₂O₄ as oxygen carrier. Methane reacts with a nickel oxide in the absence of molecular oxygen at 800 °C for a period of time as high as 10 min. The NiO is subsequently contacted with a synthetic air stream (21 % O₂ in argon) to reconstitute the surface and combust carbon deposited on the surface. Methane conversion nears completion but to minimize combustion of the hydrogen produced, the oxidation state of the carrier was maintained below 30 % (where 100 % represents a fully oxidized surface). Co-feeding water together with methane resulted in stable hydrogen production. Although the carbon deposition increased with time during the reduction cycle, the production rate of hydrogen remained virtually constant. A new concept is also presented where hydrogen is obtained from methane with inherent CO₂ capture in an energy neutral 3-reactors CFB process. This process combines a methane combustion step where oxygen is provided via an oxygen carrier, a steam methane reforming step catalyzed by the reduced oxygen carrier and an oxidizing step where the O-carrier is reconstituted to its original state.

Keywords: Chemical looping / steam methane reforming / oxygen carrier / hydrogen

¹ Reprinted from Chemical Engineering Science, Francois-Xavier Chiron, Gregory S. Patience, Sébastien Riffart, Hydrogen production through chemical looping using NiO/NiAl₂O₄ as oxygen carrier, 66/24, 6324–6330, Copyright (2011), with permission from Elsevier

5.2 Introduction

Worldwide hydrogen is considered as a possible future eco-friendly replacement for gasoline, diesel fuel, heating oil, natural gas, and other fuels in both the transportation and non-transportation sectors (Stiegel and Ramezan, 2006). This energy vector can be produced from a variety of readily available sources: petroleum, coal, natural gas, biomass wastes, solar, wind, or nuclear power. Hydrogen can be subsequently utilized at high conversion efficiency with zero emissions. It is also forecasted that future energy infrastructure will be based only on H₂ (Bockris, 1999). Beyond energy purposes, hydrogen is massively used in refineries – reforming, hydrodesulphurization – as well for ammonia production, methanol and Fischer-Tropsch (Syngas).

5.2.1 Hydrogen production

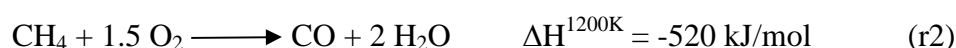
Nowadays, 90 % of the worldwide produced hydrogen comes from fossil fuels, the most common process being Steam Methane Reforming (SMR),



which produces 13.7 kg of CO₂ equivalent per kg of hydrogen (Bockris, 1999). In classic technology, most of the greenhouse gases are vented to atmosphere.

Development in the SMR including equipment design and catalysts, are underway to help to reduce the environmental footprint of these processes. Methane dry reforming, using a metal oxide was recently proposed (Muradov et al., 2006) with a major advantage that dilution of carbon oxides by air is minimized.

Another process to produce hydrogen from natural gas is the Autothermal Reforming (ATR) of methane. Oxygen is sent together with methane to produce both CO and H₂ in a fixed bed reactor over a nickel catalyst, at temperatures that can reach as high as 950-1100 °C (Rostrup-Nielsen and Rostrup-Nielsen, 2002). Oxygen combustion (r2) compensates for the endothermicity of the SMR reaction (r1).



A water gas shift reaction and a carbon capture stage are carried out down-stream, leading to pure hydrogen. This process is attractive compared to SMR but the cost of oxygen supply must be added to the global energy demand.

Many research efforts to improve the reforming of methane to produce H_2 have been undertaken. However, these processes are generally endothermic. Chemical Looping - involving a redox cycle - can provide the required energy to produce hydrogen from methane.

5.2.2 Chemical Looping

In this paper, we examine hydrogen production from methane using in a fixed bed reactor that was operated in such a way to approximate the industrial conditions of Circulating Fluidized Bed technology (Patience and Bockrath, 2010). Chemical looping is a promising concept based on CFBs to combust solid, liquid and gaseous fuels with inherent CO_2 capture and minimal NO_x formation (Berguerand and Lyngfelt, 2008; Hoteit A. et al., 2009). It is based on two interconnected fluidized beds: an air and a fuel reactor as shown in Figure 5-1. Methane, which is the most cited fuel in the literature, is consumed in the fuel reactor according to reaction (r3). The reduced oxygen carrier is then transported to the air oxidizer where it is reconstituted to its original oxidation state according to reaction (r4).

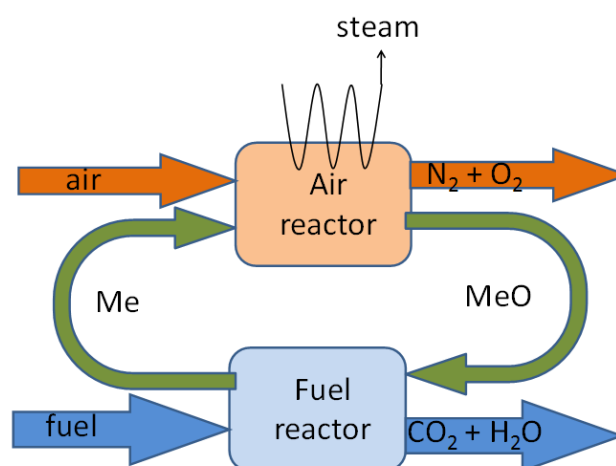
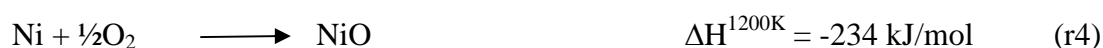


Figure 5-1 : Chemical looping concept

Although different metal oxides can be used as oxygen carriers (Cu/Fe/Mn), Ni-based carriers are promising candidates for Chemical looping applications due to a combination of excellent methane conversion performance, mechanical stability, and oxygen transfer capacity. The overall reaction is exothermic when nickel is used as base material, although reaction (r3) is endothermic. Thus, the process produces heat that can be converted to steam and/or power. A schematic of a prototype is reproduced in Figure 5-2 and shows the principal elements including a fuel reactor (fluid bed), riser (air oxidizer), cyclone, standpipes, and loops seal. A large scale demonstration pilot plant (120 kWh) has been operated in Vienna (Kolbitsch et al., 2009a; Kolbitsch et al., 2009b), bringing the Chemical looping combustion technology closer to a commercial exploitation.

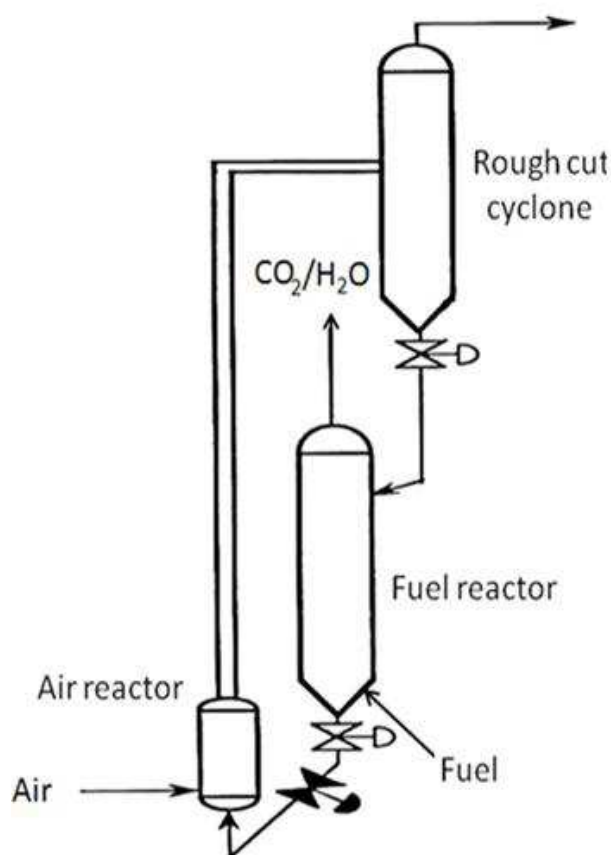
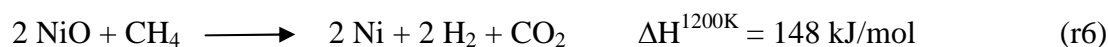


Figure 5-2 : Process configuration for chemical looping combustion

Chemical Looping Reforming (CLR) utilizes similar principles as CLC (de Diego et al., 2009; Rydén et al., 2006). The objective of CLR is hydrogen, as opposed to energy for CLC. The governing reactions are:



The mechanism remains to be well documented but some consider that reaction (r5) is the primary pathway (Rydén et al., 2006) but both reactions (r6) and (r7) are possible (Iliuta et al., 2010). Rydén et al. (Rydén and Lyngfelt, 2006) worked in a continuous fluidized bed reactor with NiO/MgAl₂O₄ as an oxygen carrier. Complete conversion of natural gas was achieved and high conversion towards H₂/CO was reached. Although the net energy balance is positive, the surplus may be insufficient to produce large enough quantities of hydrogen and power economically. A critical aspect is to supply enough heat during the oxidation phase to drive the reforming reaction on the fuel reactor side.

Another route to produce hydrogen in a CFB type of process is water splitting applied to Chemical looping (Chemical looping hydrogen generation–CLH) (Go et al., 2009). The CLH process is based on two reactors, similar to those used in the CLC. A fuel (usually methane) is reacted with an oxygen carrier in the fuel reactor to produce both H₂O and CO₂. The carrier is then transported to the steam reactor where it is reconstructed using steam. Hydrogen is thus produced by decomposition of the water molecule in the steam reactor. Therefore, pure CO₂ and H₂ can be obtained with H₂O condensation without any further separation step (Ryu and Jin, 2007); however both sides of the process are endothermic.

Hydrogen has become such an important product, that it is critical to develop new processes that can respond both to the market needs while meeting environmental constraints. In this project, we aim to develop an energy neutral technology that can be scaled-up to produce hydrogen from natural gas (methane).

5.3 Material and methods

5.3.1 Laboratory set-up

The experiments were conducted in a fixed bed micro-reactor with an online quadrupole mass spectrometer (Hiden Analytical) as shown in Figure 5-3. The quartz reactor had an inner diameter of 4.25 mm and the NiO/NiAl₂O₄ powder from Marion Technologies was placed on top of a glass wool plug hold in the middle of the reactor. The reactor was initially heated to reaction temperature under argon; the sample was then exposed to redox cycles with duration of 10 min for each cycle. A typical experiment was carried out for 15 cycles. The fuel used for reduction was 10 vol% methane in argon and re-oxidation was carried out in 21.1 vol% oxygen in argon. In this paper, both reduction and oxidation refer to the change in the oxidation state of the NiO powder. Between each phase of oxidation or reduction, pure argon was fed to the reactor for two min to purge the reactants.

A mass spectrometer was coupled directly to the reactor exhaust. It was set to scan molecular masses of 2, 16, 18, 28, 32, 40 and 44 for hydrogen, methane, water, carbon monoxide, oxygen, argon, and carbon dioxide, respectively. The high sampling frequency (2Hz) of the outlet gases make the data analysis very precise compared to classic laboratory tools usually used (i.e. reactor + GC or TGA). The experiments were carried out with a gas flow of 40 ml/min (STP). When water was co-fed with the fuel, methane was sent into a hermetic vessel and bubbled into distilled water. The vessel was immersed in a glycol bath to be able to cool or to heat the vessel in order to modify the water vapour pressure in the inlet stream.

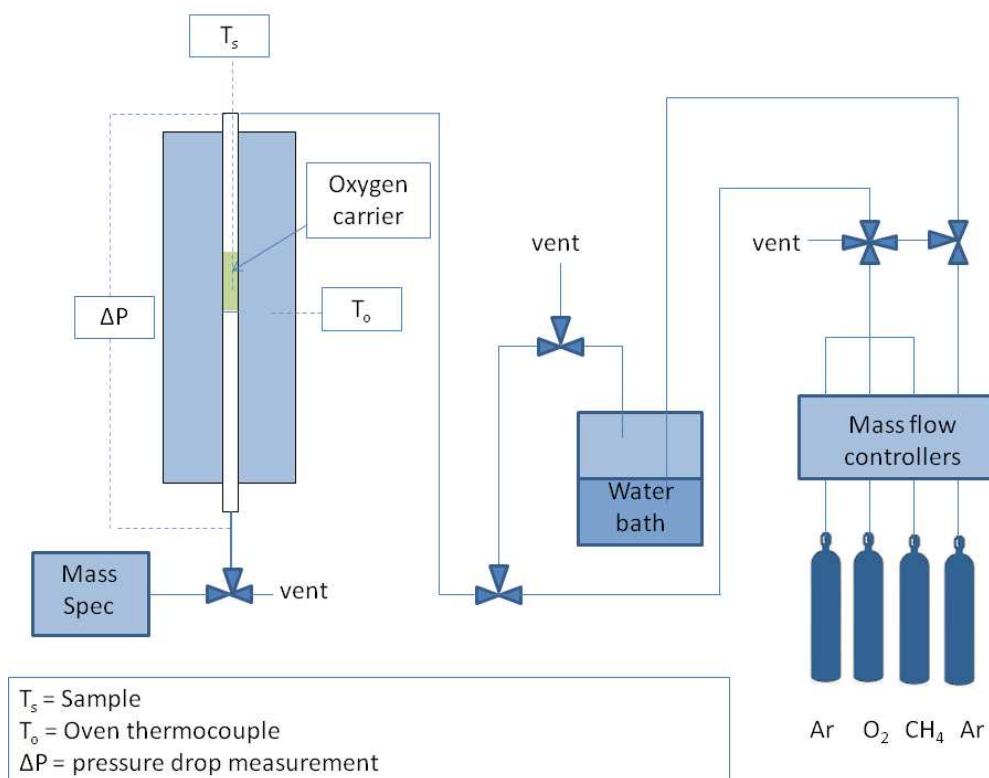


Figure 5-3 : Schematic layout of the laboratory set-up - reactor + gas analyser

Before and after each experiment, the MS was calibrated with a gas containing 4 vol% CO, CO₂, H₂ and CH₄ and 84 vol% Ar. The water signal was calibrated by totally combusting butane in oxygen at 600 °C. Based on a mass balance of all the species, the volume fraction of water was then calculated.

5.3.2 Oxygen carrier

NiO supported on NiAl₂O₄, manufactured by Marion Technologies (France), was used as the oxygen carrier (see Table 5-1). NiO reacts with Al₂O₃ to form the NiAl₂O₄ spinel at temperatures that can reach as high as 1600 °C. An excess of NiO was used to obtain the desired composition of 60 wt% NiO and 40 wt% of inert NiAl₂O₄. The surface area of the O-carrier was 10 m²/g as measured by BET nitrogen adsorption (Autosorb-1, Quantachrome). Particle density as well as the bulk density were 1790 kg/m³ and 1070 kg/m³, respectively. The particle size distribution was analyzed with a Horiba LA-950 laser diffraction particle size analyzer, using water as a dispersant. The results showed a narrow distribution centered on 82 µm (median size). A 60 wt% NiO/Al₂O₃ composition was studied by several authors for CLC with different preparation

methods and testing methods (Arstad et al., 2009; Cho et al., 2004; Ishida et al., 2002; Readman et al., 2006). Generally, these methods relied on GC for which it is difficult to achieve high sampling frequencies and thus identify transients.

Table 5-1 : Oxygen carrier composition and transfer capacity

	% w	% mol
NiO	60	78.01
NiAl ₂ O ₄	40	21.99
Transferable oxygen	12.85	

5.4 Results

5.4.1 NiO reduction by methane and oxidation with synthetic air

Figures 5-4 and 5-5 show the outlet gas composition (mol %) versus time during the third redox cycle. The curves were essentially identical for each of the 15 cycles comprising the experiment. The feed gas changes from pure argon to a mixture of 10 vol% methane in argon at a rate of 40 ml/min at 1.5 min. As shown in Figure 5-4, after an initial short induction period of several seconds, methane conversion approaches 100% from an initial value near 50%. The CO₂ concentration increases immediately and then decreases steadily until it reaches zero after 1 min. The water concentration reaches a maximum value (somewhat greater than expected from stoichiometry – 16.8 vol% with 100% carbon deposition and 15.4 vol% with no carbon deposition – both assuming 100% methane conversion). The H₂ concentration rises as the water concentration drops. After about two min, methane conversion drops from 100 % to about 60 %. Simultaneously, the hydrogen concentration drops from a peak value of 20 % to about 12 %. The final perturbation in the signal is due to a valve switch.

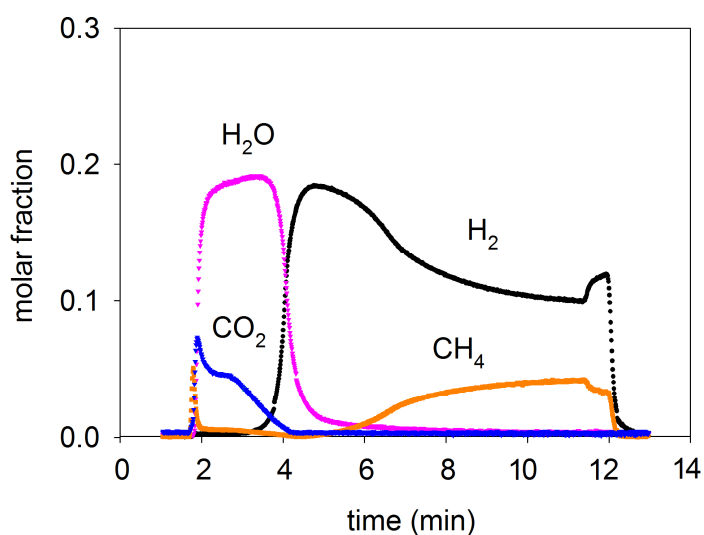


Figure 5-4 : Third NiO reduction at 800 °C with 40 ml/min 10% CH₄

Figure 5-5 shows the effluent gas concentration during the re-oxidation cycle with 40 ml/min of synthetic air. Oxygen breakthrough is evident only after about 5 min and during this time CO is the only component detected. CO₂ is detected as the CO concentration drops toward zero and reaches a maximum just as the oxygen breaks through.

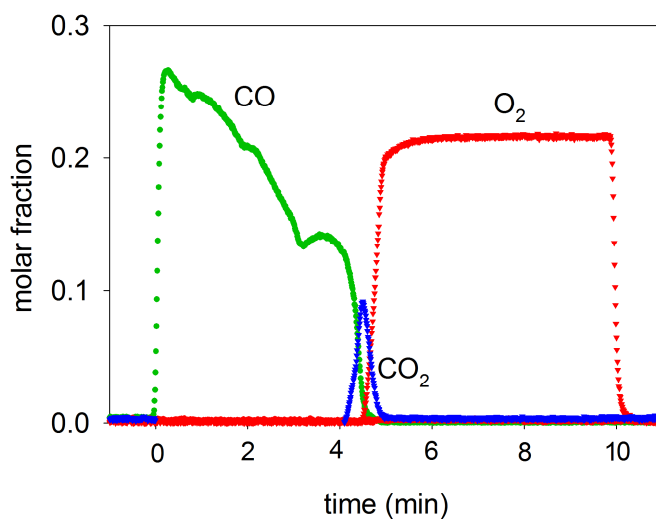


Figure 5-5 : Third NiO oxidation at 800 °C under 40 ml/min O₂ 21.1%

5.4.2 Methane combustion combined with steam methane reforming

Figure 5-6 shows the outlet gas composition (vol%) as a function of time for the third reduction of NiO/NiAl₂O₄. The 10 % methane argon mixture was bubbled in water to saturate the stream with 3 vol% water. The gas composition was 9.2 % CH₄ and 3 % H₂O in argon. After a very short induction time, methane conversion approached 100 %, which is consistent with the previous experiment. However, both the production of water and CO₂ were observed for a longer period of time. H₂ was detected as the water concentration started to drop. Coincidentally, the CO₂ concentration decreased at the point where the CO is also detected. The CO level was low resulting in a pure hydrogen production (about 80 vol %). The absence of carbon oxides in the gas phase means that carbon builds up on the surface.

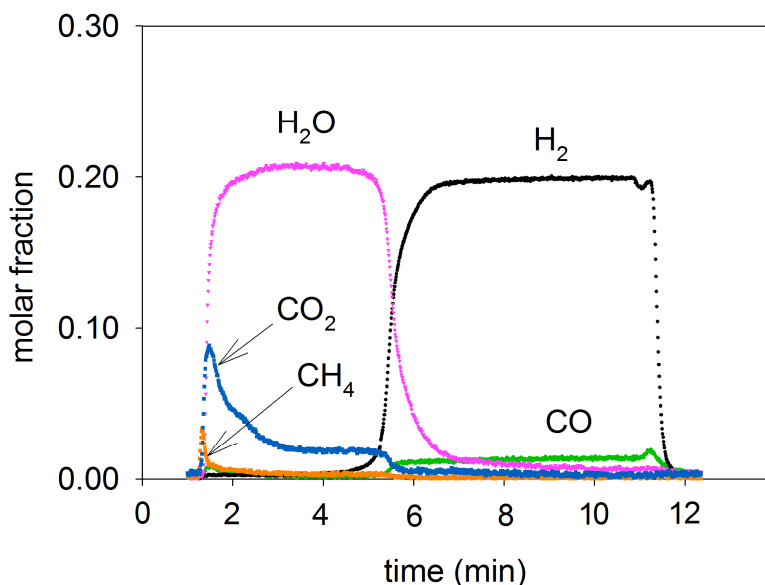


Figure 5-6 : Third NiO reduction at 800 °C with 40 ml/min CH₄ 9.2 % + 3 % H₂O

5.4.3 Deactivation experiment

The same experiment (as described in section 5.3.2) was carried out increasing the reduction time to 1 h as shown in Figure 5-7. Hydrogen production is relatively steady throughout. Both CH₄ and CO levels are low with little deactivation.

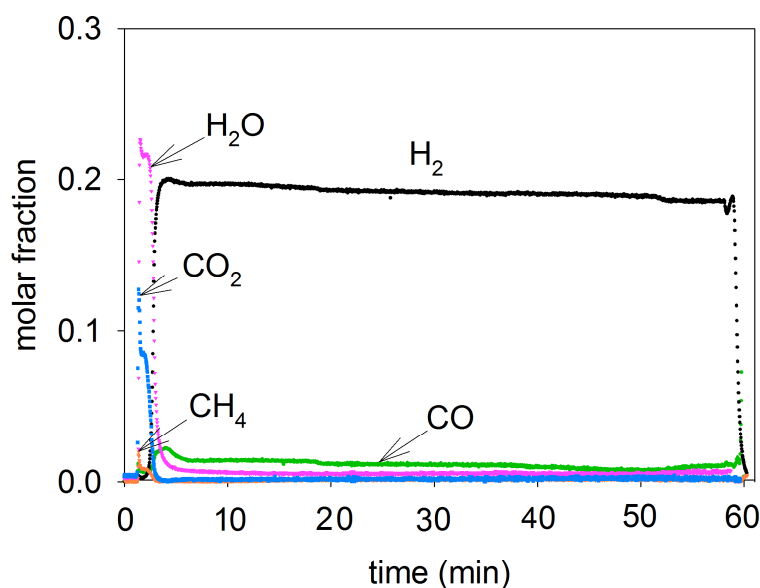


Figure 5-7 : Deactivation experiment - NiO reduction at 800 °C with 40 ml/min CH₄ + 3% H₂O

5.4.4 Oxidation state of the oxygen carrier

Water is first produced, followed by hydrogen production after a few min. The oxidation state of the oxygen carrier is thought to determine when hydrogen production starts. Oxidation time was decreased at each cycle by one minute starting at 10 min. This reduction in oxidation duration is thought to gradually decrease the oxidation state of the carrier. A reduction time of 10 min in methane was maintained constant through all experiments. The same gases were used for this experiment, i.e. methane 10 vol % in argon for oxidation and oxygen 21.1 % in argon. Concentration profiles of both water and hydrogen are shown Figure 5-8.

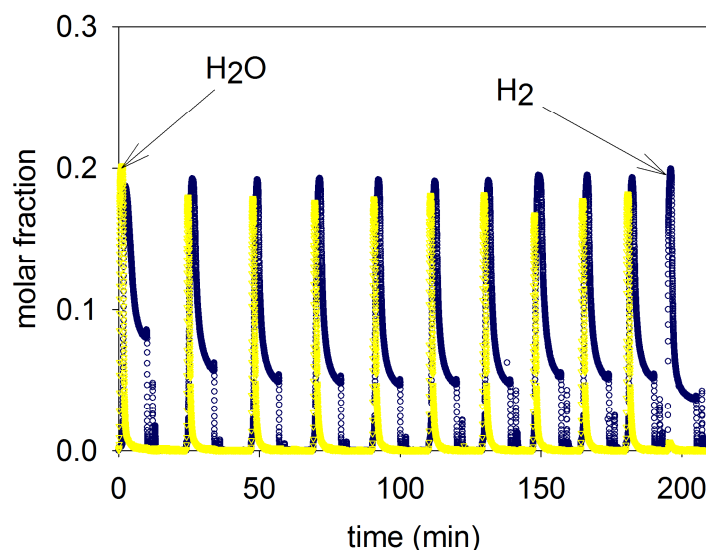


Figure 5-8 : Concentration profiles versus time. Oxidation time decreases by one minute at each cycle. Reduction time is kept constant at 10 min.

The oxidation state of NiO can be calculated based on an oxygen mass balance:

$$X = \frac{mO^t}{mO^i} = \frac{mO^i - mO^{out}}{mO^i}$$
, where mO^t is the mass of transferable oxygen at a certain time t , mO^i is the initial mass of transferable oxygen i.e. when the carrier is fully oxidised and mO^{out} is the mass of oxygen coming out from the reactor.

Figure 5-9 shows the third cycle at the point where water is first produced and then hydrogen, as observed in the previous graphs. X decreases to 20% and remains steady. It is thought that hydrogen production is driven by X . Figure 5-10 illustrates the 11th cycle. By keeping X under 0.3, in the experimental conditions tested, it is possible to reach a fairly steady hydrogen production. Thus, it is important to control the carrier oxidation state during the oxidation cycle. On a commercial scale, that means controlling the residence time of the solid in the air reactor.

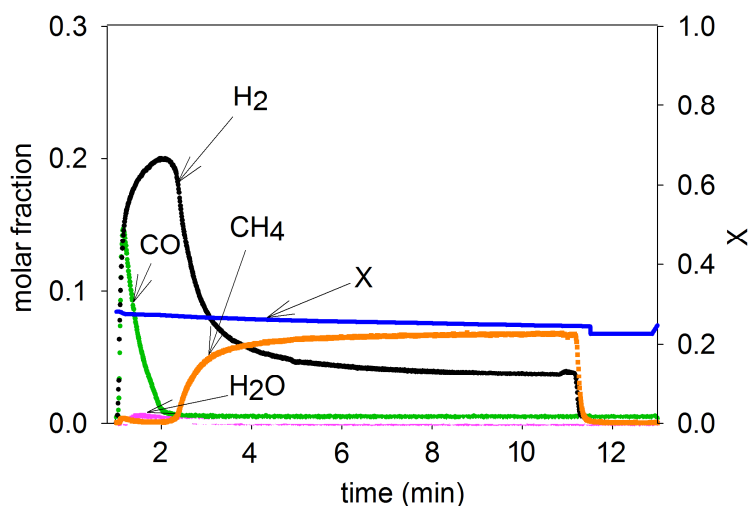


Figure 5-9 : Third cycle - reduction

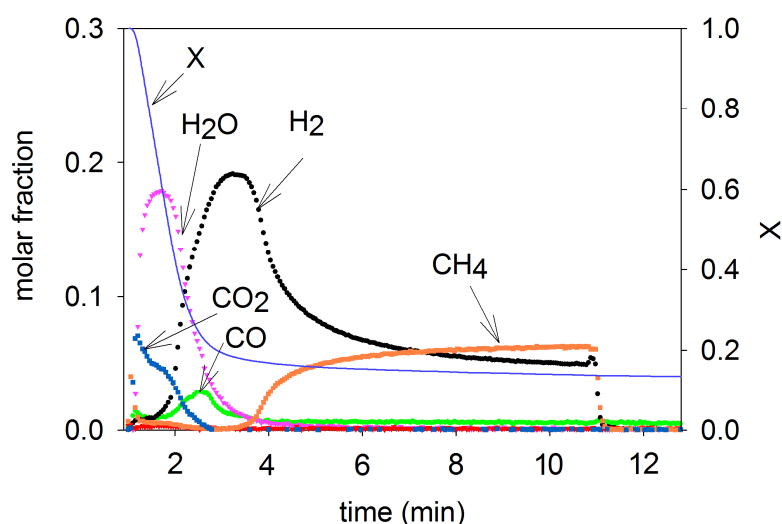


Figure 5-10 : Eleventh cycle - reduction

5.5 Application: H₂ production in a circulating fluidized system

Most of commercial processes to produce hydrogen are endothermic. Applying chemical looping technology to produce H₂ is viable; however, balancing the energy will be a key factor to ensure a H₂ production with inherent CO₂ capture and no energy penalty. Sufficient heat must be transferred from the air reactor to compensate for the endothermicity of the fuel reactor. From experimental results, it is known that hydrogen is produced when $X < 0.3$ according to reaction

(r7). Above this value, complete oxidation of methane occurs, producing water and CO₂. Below this value, steam methane reforming is the main reaction.

A process to maximize hydrogen production involving a nickel-based carrier that circulates between 3 reactors is proposed. Each reactor is designed for a specific task:

- 1- Nickel oxidation in air (exothermic)
- 2- NiO reduction with CH₄ (endothermic)
- 3- Steam methane reforming (endothermic)

Figure 5-11 illustrates the reactor configuration.

Using a nickel based oxygen carrier has a double advantage: nickel catalyzes SMR and Ni oxidation is very exothermic providing enough energy to compensate for the endothermicity of both methane oxidation and SMR. Heat is generated in the air reactor and is transferred to the two fuel reactors. Step 2 (CH₄ combustion) has the role of bringing X from 1 to 0.3, the only products being CO₂ and H₂O. After water condensation, pure CO₂ is obtained ready for storage. Water can be recycled to react with CO (produced at step3) according to the water gas shift reaction (r11), in order to improve the global hydrogen production.



The O-carrier is then circulated to the other reactor to produce hydrogen by steam methane reforming.

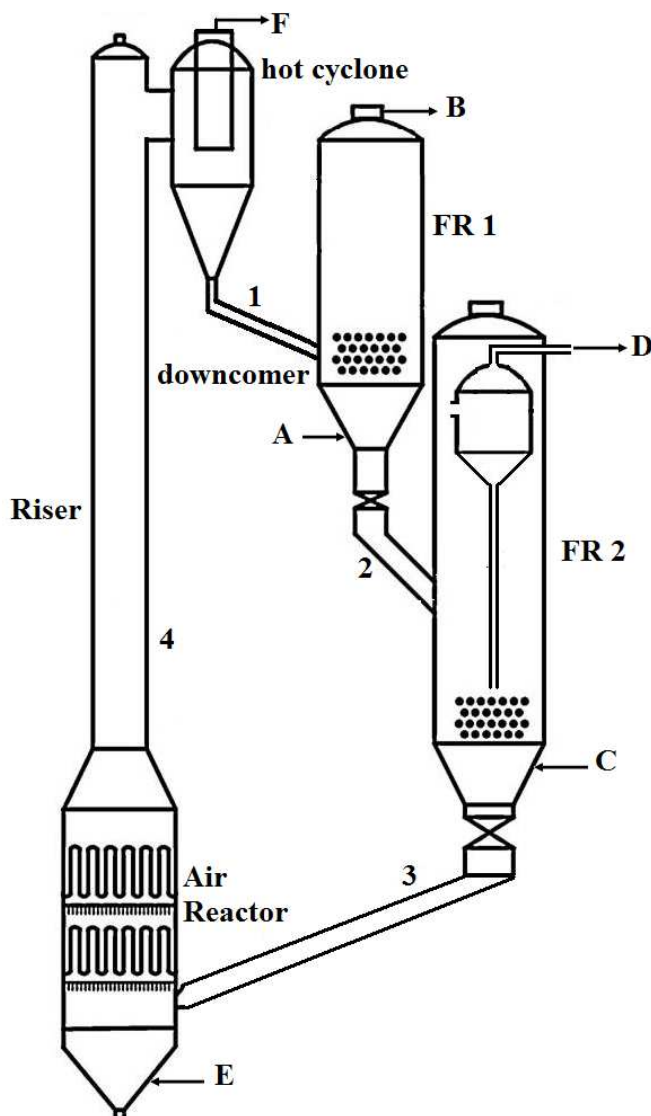


Figure 5-11 : Reactors configuration

Table 5-2 summarizes the composition of the main streams when using 1000 kg/s of $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ as the oxygen carrier. Since extra heat is available after step 2, the amount of H_2 produced by SMR was calculated in order to consume all the energy available after both step 1 and 2. Conversion of methane was consistently 100%, thus this value was used for the calculations. Perfect heat transfer was assumed between air and fuel reactors, resulting in the production of 31 kg/s of hydrogen. A water gas shift (WGS) carried out down-stream improves by 2.6 kg/s the global production of hydrogen. WGS is slightly exothermic and is usually carried out at 350 °C.

Tableau 5-2 : Stream Table

Vessel	Phase	Identification	Compound	Mass fraction	Flow rate (kg/s)
FR1	Gas	A	CH ₄	1	22
		B	CO ₂	0.55	62
			H ₂ O	0.45	51
	Solid	1	NiO/NiAl ₂ O ₄	1	1000
FR2	Gas	C	CH ₄	0.47	83
			H ₂ O	0.53	94
		D	H ₂	0.18	31
			CO	0.82	146
	Solid	2	NiO _{0.3} /NiAl ₂ O ₄	1	910
AR	Gas	E	O ₂	0.23	108
			N ₂	0.77	355
		F	O ₂	0.05	18
			N ₂	0.95	355
	Solid	3	NiO _{0.3} /NiAl ₂ O ₄	1	910
		4	NiO/NiAl ₂ O ₄	1	1000

5.6 Discussion

5.6.1 NiO - Ni for methane oxidation

For all the experimental conditions tested, carbon remains in the reactor since little carbon oxides were detected in the exhaust gas. Fresh oxygen carrier is green in color, but turned black after each experiment. Moreover, unwanted water was always obtained in large quantities before the hydrogen production. The results shown from figures 4-4 to 4-10 represent the transient behavior of the carrier when exposed to different conditions. The MS is therefore very useful to identify transitions in outlet gas composition as well as quick phenomenon such as the short induction

period where methane does not react completely. When 10 vol% methane was fed to the reactor, the MS trace of water reached the theoretical maximum for almost two min, indicating that all hydrogen atoms entering reacted to form water. However, CO₂ production reached its theoretical value for a brief time and then quickly decreased, which is indicative of carbon deposition. For this reason, the ration of water to CO₂ is higher than the value expected from stoichiometry of 2. Reaction (r3) between CH₄ and NiO as well as the reaction between hydrogen (produced through methane cracking) and NiO are the major routes to water. Reaction (r3) between CH₄ and NiO as well as the reaction between hydrogen (produced through methane cracking) and NiO, are the major pathways that lead to water production.

Adding water was found by Rydén (Rydén and Lyngfelt, 2006) to prevent coke formation. Our experimental results did not show a reduction in coke formation. However, hydrogen production remained steady for an extended period. H₂ purity was 80 vol% while fuel conversion was near completion. Table 5-3 compares our experimental results and those of Rydén. Little carbon oxide was detected indicating a coking of the pellets. During the oxidation with synthetic air, only CO and CO₂ were detected for several min. CO is formed by reaction between deposited carbon and molecular oxygen. In the mean time O₂ is also consumed to oxidize Ni. When enough Ni is oxidized, CO reacts with NiO to form CO₂. Free O₂ can also react with CO to produce CO₂. Large enough quantities of NiO are required to switch from CO to CO₂.

Tableau 5-3 : Experimental results

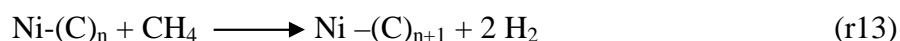
	Molar composition of exhaust gases Rydén results	Molar composition of exhaust gases Experimental results
H₂	60,0%	88,2%
H₂O		3,5%
CO	28,1%	5,7%
CO₂	11,9%	2,2%
CH₄		0,35%

Note: Rydén results were obtained on a circulating fluidized bed in the following experimental conditions: T= 824°C; oxygen carrier = NiO/MgAl₂O₄ (60% wt NiO) ; U_g = 0.028 m.s⁻¹ ; H₂O/CH₄ = 0.32

Our experimental results were obtained in a fixed bed micro reactor in the following conditions: T=800°C ; oxygen carrier = NiO/NiAl₂O₄ (60%wt NiO) ; U_g = 0.079 m.s⁻¹ ; H₂O/CH₄ =0.25

The oxidation level of the carrier influences the nature of the products. Limiting the oxygen available on the carrier allows the production of hydrogen either by partial oxidation or by methane cracking over Ni. When sufficient metallic nickel is available, it also acts as a catalyst for the steam methane reforming reaction. The experiment illustrated in Figure 4-8 shows no deactivation whereas carbon deposition can be significant. The oxidation state of the O-carrier is low during hydrogen formation, indicating that nickel is available for catalysis like SMR and methane decomposition.

Snoeck et al. (Snoeck et al., 1997) studied carbon deposition on nickel based catalyst (for SMR) and they observed carbon filament formation. These filaments allow access to the nickel particles, and thus prevent the carrier from deactivating. The proposed reactions are:



The carrier was black at the end of the experiments and no sign of deactivation was observed.

5.6.2 Hydrogen production process

The energy neutral process described above is capable of producing hydrogen with inherent CO₂ capture. Results are based on experimental data and they show that it is possible to combine SMR with classic methane combustion for hydrogen production purposes.

Cooling coils can be installed in the air reactor to ensure good temperature uniformity across the bed. The extracted heat will then be restored to the two fuel reactors. Moreover, the thermal mass within the solid phase will improve the global heat transfer. Carbon formation observed in our experiments is clearly an issue for this process. However, it is strongly thought that the high active nickel content used in our experiments is responsible for coking the carrier. Moreover, using an O-carrier with less active nickel will limit the temperature increase in the air reactor, which will result in a better control and a reduced number of coils (lower pressure drop).

Shuttling the oxygen carrier between three reactors will lead to high mechanical stress on the particles. Thus, this process will require pellets with a high degree of attrition resistance.

The major design efforts will focus on optimizing catalyst physical strength, maximizing heat transfer, and designing circulation loops to ensure a good solid circulation. The proposed process

can be compared to the ATR. In both cases, a highly exothermic reaction is required to perform the endothermic steam methane reforming. The ATR process requires an air separation unit (ASU) to be able to feed pure oxygen. A classic cryogenic ASU compresses and cools the air from ambient to temperatures near - 110 °C. ATR is carried out at around 1000 °C, therefore energy needs for oxygen-fired reforming technologies are immense. We propose to send air with no up-stream separation to regenerate the oxygen carrier. Moreover, ATR involves the highly exothermic methane combustion reaction (r2) carried out in a fixed bed. Temperature control is much easier in a fluidized bed as well as the carrier/catalyst regeneration.

5.7 Conclusion

The Ni-based oxygen carrier tested showed a high conversion of methane, making it an attractive oxygen carrier for Chemical Looping application involving methane. We used NiO/NiAl₂O₄ as oxygen carrier with a high content of active nickel (60 w% NiO). The experiments carried out at 800 °C in a micro fixed bed reactor showed a very good methane conversion that neared completion. Adding water in the feed improves hydrogen production while also increasing both stability and product purity. We demonstrate that it is possible to control the oxidation state of the carrier to avoid the total oxidation of methane i.e. $X < 0.3$. Coke deposits on the carrier but does not limit the reactions and is easily combusted in air. A process based on experimental observations, was described for H₂ production with no energy penalty and with inherent CO₂ capture. The main advantages of using a nickel based oxygen carrier is that Ni acts as a catalyst for SMR and Ni oxidation provides energy to counterbalance for the endothermicity of both SMR and total combustion of CH₄.

5.8 Acknowledgments

The equipment for this study was financed through the Canadian Funds for Innovation. We would like to further acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and Total.

5.9 References

- Arstad, B., Blom, R., Bakken, E., Dahl, I., Jakobsen, J.P., Røkke, P., 2009. Sorption-enhanced methane steam reforming in a circulating fluidized bed reactor system. *Energy Procedia* 1, 715-720.
- Berguerand, N., Lyngfelt, A., 2008. Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuels - Testing with South African coal. *Fuel* 87, 2713-2726.
- Bockris, J.O.M., 1999. Hydrogen economy in the future. *International Journal of Hydrogen Energy* 24, 1-15.
- Cho, P., Mattisson, T., Lyngfelt, A., 2004. Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 83, 1215-1225.
- de Diego, L.F., Ortiz, M., García-Labiano, F., Adánez, J., Abad, A., Gayán, P., 2009. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Journal of Power Sources* 192, 27-34.
- Go, K.S., Son, S.R., Kim, S.D., Kang, K.S., Park, C.S., 2009. Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 1301-1309.
- Hoteit A., Chandel M., A., D., 2009. Nickel- and Copper-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion. *Chemical Engineering & Technology* 32, 443-449.
- Iliuta, I., Tahoces, R., Patience, G.S., Riffart, S., Luck, F., 2010. Chemical-looping combustion process: Kinetics and mathematical modeling, *AIChE Journal* 56, 1063-1079.
- Ishida, M., Yamamoto, M., Ohba, T., 2002. Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200 °C. *Energy Conversion and Management* 43, 1469-1478.
- Kolbitsch, P., Bolhar-Nordenkamp, J., Pröll, T., Hofbauer, H., 2009a. Comparison of Two Ni-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Natural Gas in 140 kW Continuous Looping Operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 5542-5547.

- Kolbitsch, P., Pröll, T., Bolhar-Nordenkamp, J., Hofbauer, H., 2009b. Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit. *Energy Procedia* 1, 1465-1472.
- Matsukata, M., Matsushita, T., Ueyama, K., 1996. A novel hydrogen/syngas production process: Catalytic activity and stability of Ni/SiO₂. *Chemical Engineering Science* 51, 2769-2774.
- Muradov, N., Smith, F., Huang, C., T-Raissi, A., 2006. Autothermal catalytic pyrolysis of methane as a new route to hydrogen production with reduced CO₂ emissions. *Catalysis Today* 116, 281-288.
- Patience, G.S., Bockrath, R.E., 2010. Butane oxidation process development in a circulating fluidized bed. *Applied Catalysis A: General* 376, 4-12.
- Readman, J.E., Olafsen, A., Smith, J.B., Blom, R., 2006. Chemical Looping Combustion Using NiO/NiAl₂O₄: Mechanisms and Kinetics of Reduction-Oxidation (Red-Ox) Reactions from In Situ Powder X-ray Diffraction and Thermogravimetry Experiments, *Energy & Fuels*, 20 1382-1387.
- Rostrup-Nielsen, J.R., Rostrup-Nielsen, T., 2002. Large-Scale Hydrogen Production. *CATTECH* 6, 150-159.
- Rydén, M., Lyngfelt, A., 2006. Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion. *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 1271-1283.
- Rydén, M., Lyngfelt, A., Mattisson, T., 2006. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor. *Fuel* 85, 1631-1641.
- Ryu, H.-J., Jin, G.-T., 2007. Chemical-looping hydrogen generation system: Performance estimation and process selection. *Korean Journal of Chemical Engineering* 24, 527-531.
- Snoeck, J.W., Froment, G.F., Fowles, M., 1997. Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth. *Journal of Catalysis* 169, 240-249.
- Stiegel, G.J., Ramezan, M., 2006. Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Coal Geology* 65, 173-190.

CHAPITRE 6 ARTICLE 2: STEAM CARBON GASIFICATION OF A NICKEL BASED OXYGEN CARRIER²

Vous pouvez observer beaucoup de choses, juste en regardant ...

Lawrence Peter “Yogi” Berra
Joueur de Baseball (Yankees)

6.1 Abstract

Ni-based oxygen carriers are promising candidates for Chemical Looping applications due to a combination of excellent methane conversion performance, mechanical stability, oxygen transfer capacity. However, experiments conducted on NiO/NiAl₂O₄ in a micro-fluidized bed reactor show that methane forms coke on active nickel sites. In subsequent tests, water vapour was fed to the coked Ni oxygen carrier producing a highly concentrated stream of CO/H₂ (1/1). In the absence of water vapour, production of hydrogen dropped with time while a methane/argon mixture was fed to the reactor. Co-feeding water together with methane improves stability – both H₂ production and carbon deposition were constant for over 1 h.

Despite the tremendous lay down of carbon, catalytic activity remained stable at levels as low as 3 vol. % water vapour (and 10% methane). Water vapour is an effective oxidant for Ni(0) but is insufficient to entirely re-oxidize the oxygen carrier from Ni to NiO.

6.2 Introduction

The first transport fluidized bed reactors appeared in the 1940s for the catalytic cracking of hydrocarbons, which became known as Fluid Catalytic Cracking (FCC) with improvements in technology. This process evolved and was applied in the 1970s as the first industrial Circulating

² Reprinted from Fuel, 90/7, Francois-Xavier Chiron, Gregory S. Patience, Steam carbon gasification of a nickel based oxygen carrier, 2461-2466, Copyright (2011), with permission from Elsevier

Fluidized Bed (CFB) to calcine alumina [1]. Since the early 1980s, both industry and academia have shown a great interest in CFB for combustion processes due to their superior environmental characteristics. Besides combustion applications, new processes based on CFB technology were developed to produce chemicals, such as DuPont's n-butane partial oxidation process to make maleic anhydride using VPO as a catalyst [2]. VPO in the V^{5+} state is a source of oxygen to partially oxidize n-butane. The catalyst is then circulated to a regenerator where it is oxidized by air (from the V^{4+} state to V^{5+}). Chemical Looping Combustion (CLC) is based on the same principles as DuPont's process to produce maleic anhydride. Patience and Bordes-Richard highlighted the main issues related to the development of such a process – from the catalyst development to the hydrodynamics in a commercial scale CFB – in the preface of the International VPO Workshop [3].

6.2.1 Chemical looping technology

Due to environmental pressure towards CO_2 emissions in the last decade, research in this field has greatly intensified. CLC is capable of producing electricity from a wide range of fuels (solids, liquids and gases) with minimal CO_2 and NO_x emissions. It is based on circulating a solid oxygen carrier – typically a metal oxide – between two fluidized beds: fuel reactor and air reactor. In the fuel reactor, the metal oxide is reduced by a hydrocarbon and a mixture of H_2O and CO_2 is produced. In the air reactor, the reduced metal reacts with molecular oxygen to be reconstituted to the oxide. Many metal oxides have been tested [4] and one of the most effective is NiO. Ni oxidation by oxygen from air is extremely exothermic (r2) but the reaction between the oxide and the fuel is highly endothermic (r1):



Balancing the energy is a key factor for this process. Sufficient heat must be transferred from the air reactor to compensate for the endothermicity of the fuel reactor. It may either be transferred by the particles, or by heat exchangers. A variant of CLC is Chemical Looping Reforming (CLR) where the desired product is Syngas ($CO + H_2$) instead of electrical power. The process remains the same but the fuel combustion is limited to partial oxidation:



It is possible to promote partial oxidation by controlling both the residence time distribution of the oxygen carrier in the fuel reactor and its oxidation state. A schematic of a prototype is reproduced in Fig. 6-1 and shows the principal elements including a fuel reactor (fluidized bed), riser-transport bed (air reactor), cyclones, and standpipes. This configuration is adapted from DuPont's Butane Oxidation process to produce maleic anhydride [2]. Steam can be fed to the fuel reactor to contribute to the production of syngas; however, the prime oxygen source remains the carrier. NiO is often cited as one the best oxygen carriers for both CLC and CLR [5–10]. The mass ratio of active oxygen is defined as $R_O = (m_{Ox}/m_{Red})$. NiO has a R_O of 0.21, the highest among the metal oxide candidates shown in Table 6-1. Although nickel is expensive and toxic, it remains attractive due to its superior activity and oxygen carrying capacity.

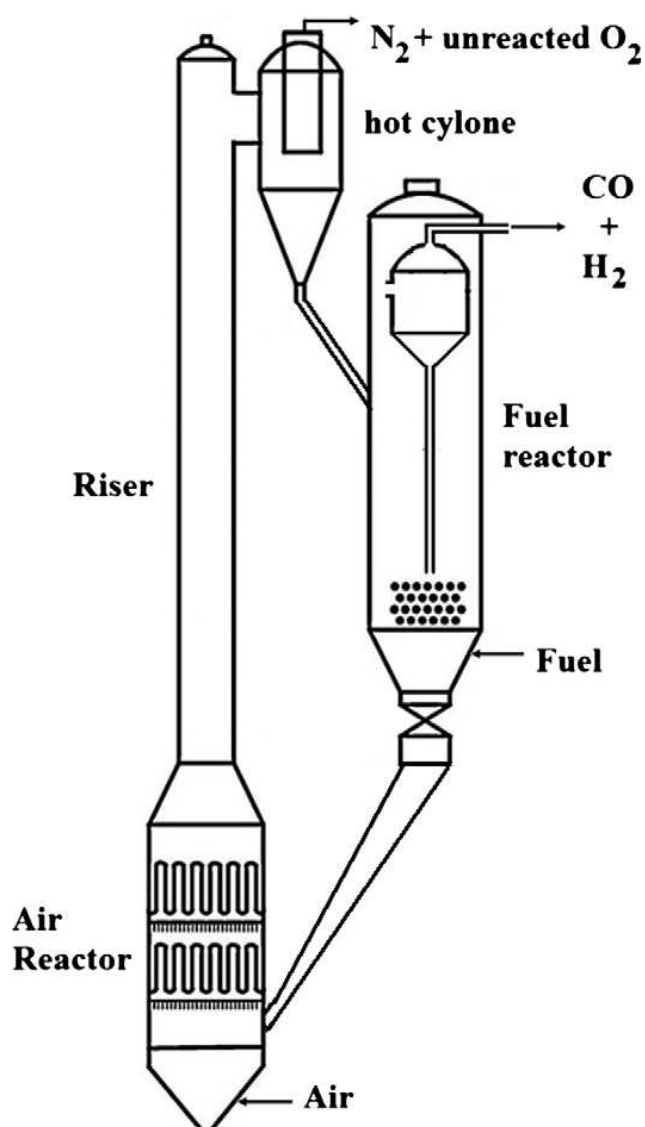


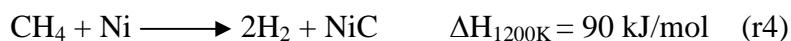
Figure 6-1 : Process configuration for Chemical Looping Reforming

Tableau 6-1 : Mass ratio of active oxygen (R_o) for different metallic O-carriers

Redox system	CuO/Cu	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄ /MnO	Fe ₂ O ₃ /FeO	NiO/Ni
R_o	0.20	0.03	0.07	0.10	0.21

6.2.2 Fouling by coke

Ni-based catalysts are common to a number of processes including steam methane reforming, methane cracking or hydrogenation. However, like many metal based catalysts used in the oil/gas industry, fouling is often cited as a major industrial issue [11–13]. Coke neither blocks nor plugs the pores of a catalyst, but covers the active sites, limiting the production. In these processes, water is used to moderate the acidity of the catalyst, which also inhibits the carbon deposition. Nevertheless, in most cases, it is not entirely eliminated. Many studies regarding carbon deposition on Ni-based O-carrier have been conducted by TGA. Readman et al. [14] described that relatively small amounts of coke is generated. They concluded that carbon comes from methane decomposition (r4) – according to being the Boudouard reaction.



At high temperature in the presence of nickel, this reaction is fast and can lead to total catalyst coverage due to coke deposition. Cho et al. [15] studied carbon formation in a lab-scale fluidized bed reactor. They suggested that carbon forms as the surface becomes reduced, i.e. after most of the transferable oxygen is consumed. They concluded that carbon formation was related to the conversion of the fuel in their experimental conditions. When the fuel conversion was below 80%, carbon accumulated on the O-carrier. Coke formation has also been observed on metal oxides [16]. Fouling by coke was caused either by the formation of free-radicals in the gas phase or by direct formation and growth on metal oxides.

6.2.3 Significance

Chemical Looping aims to capture CO₂ while producing either energy or syngas. Thus, it is crucial to minimize carbon oxide formation in the air reactor. Deposited carbon would be transported to the air reactor together with the reduced carrier, where it would react with air to produce carbon oxides. Therefore, carbon must be removed prior to its transfer to the air reactor. Iliuta et al. [17] published a kinetic model based on experimental data obtained in a micro fixed bed reactor. They included in their mathematical model, the catalytic decomposition of methane on nickel resulting in C deposition. Methane decomposition seems to be important when nickel is used as an O-carrier; consequently it should not be overlooked in both kinetics and process design.

6.3 Material and methods

6.3.1 Oxygen carrier

In this study, NiO supported on NiAl_2O_4 was used as the oxygen carrier. NiAl_2O_4 is a spinel compound made from NiO and Al_2O_3 . Metal oxides that have an oxidation number of +II react with alumina to form this spinel structure (MeAl_2O_4). These solids can be used as an inert support and are very stable. NiAl_2O_4 was found unreactive with respect to either methane or oxygen [14]. NiO supported on NiAl_2O_4 , manufactured by Marion Technologies (France), was used as the oxygen carrier. NiO reacts with Al_2O_3 to form NiAl_2O_4 spinel at temperatures that can reach as high as 1600 °C. An excess of NiO was used to obtain the desired composition of 60 wt.% NiO and 40 wt.% of inert NiAl_2O_4 . The surface area of the O-carrier was 10 m²/g as measured by BET nitrogen adsorption (Autosorb-1, Quantachrome). The particle density as well as the bulk density were 1790 kg/m³ and 1070 kg/m³, respectively. The particle size distribution was analysed with a Horiba LA-950 laser diffraction particle size analyser, using water as a dispersant. The results showed a narrow distribution around 82 µm (median size).

6.3.2 Experimental set-up

The experiments were conducted in a 7.25 mm ID quartz tube. Approximately 1 g of the O-carrier was placed in the centre of the tube adjacent to an electrical tube furnace. The feed gas was introduced to the bottom of the tube and passed through a distributor. The temperature was measured in the centre of the bed (0.8 mm above the distributor). It was heated to reaction temperature under argon. The product gas concentration was measured online at a frequency of 2 Hz by a quadrupole mass spectrometer (Hiden Analytical). Gas concentrations deduced from the MS are reported with an error of $\pm 5\%$. The experiments were carried out at 800 °C with a gas flow of 40 ml/min (STP). To generate water vapour, argon was fed to a hermetically sealed vessel and bubbled into distilled/deionized water. The vessel was immersed in a glycol bath so it was possible to cool or heat the vessel in order to modify the water vapour pressure and to control the volume fraction of water. Fig. 6-2 illustrates the main elements on the experimental set-up. The carrier was exposed to redox cycles approximating industrial conditions. The fuel mixture contained either 10 vol. % or 25 vol. % CH_4 in Ar. Re-oxidation was carried out with 21.1 vol. % O_2 in Ar. At the end of either a reduction or oxidation treatment, argon was used to purge the

reactor for a period of 5 min. This oxidation–reduction cycle was repeated 15 times at each experimental condition. Preliminary tests were conducted to identify the optimum temperature. Satisfactory methane conversion of 99% was observed at 800 °C. Both reduction and oxidation refer to the change of the oxidation state of the NiO powder. To obtain Ni, the O-carrier was exposed to 100% H₂ for 1 h. Ni–C was obtained by sending CH₄ over 1 g of NiO for 60 min. The different phases of nickel carrier before and after hydrogen exposure were analyzed by X-ray diffractometer (XRD, Phillips X'PERT 3 kW).

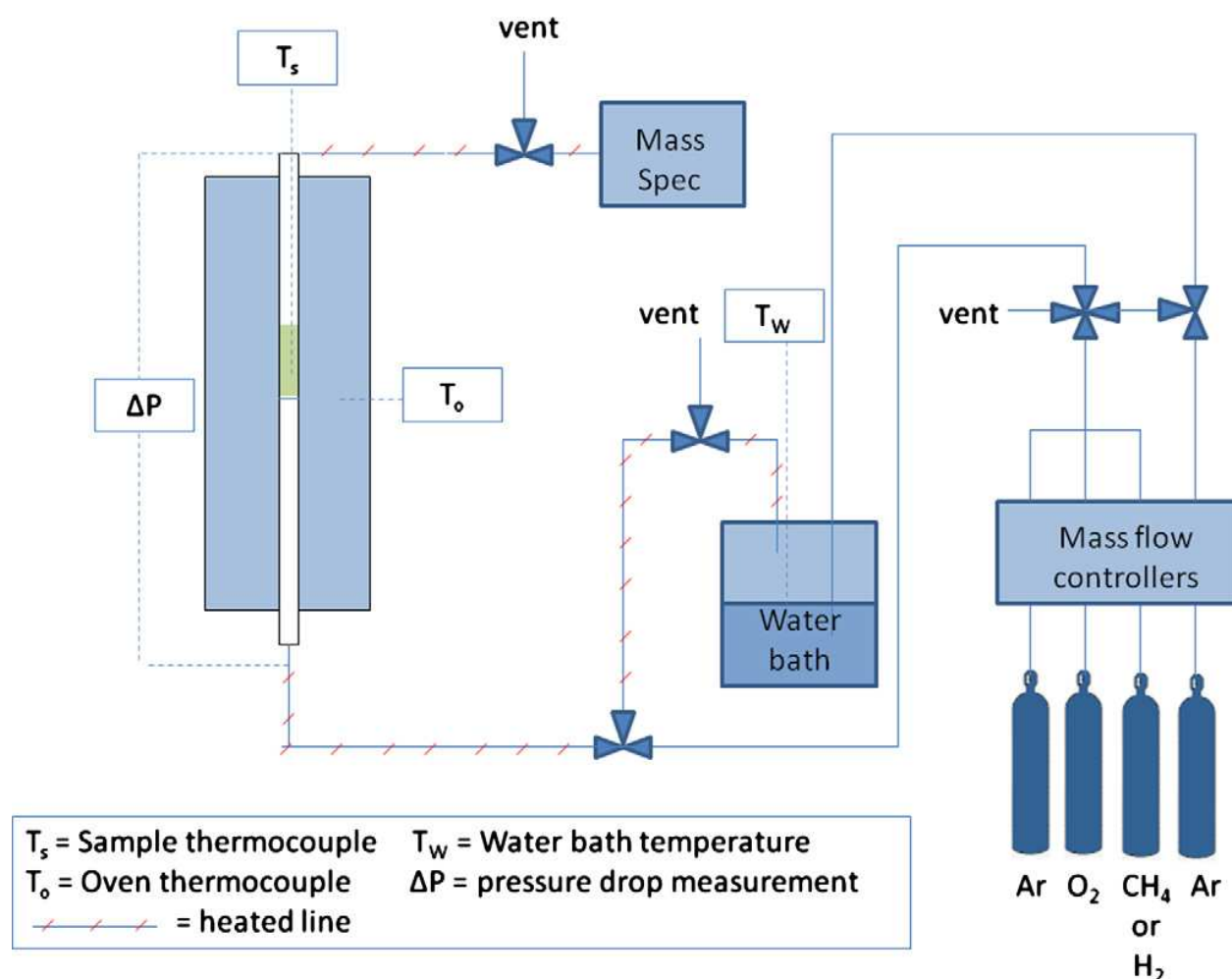


Figure 6-2 : Experimental set-up

6.3.3 Fluidization

Fluidization was monitored by pressure transducers and displayed in real time. The NiO/NiAl₂O₄ powder belongs to the Geldart Group A powder classification [18], which is typical of fluidized bed catalysts used in FCC and acrylonitrile manufacture. The pressure drop reached a steady

value when the volumetric flow rate was increased beyond 0.33 ml/min (normalized to 1 atm and 25 °C), which corresponds to the minimum fluidization condition. The pressure drop was 600 Pa at this condition (0.9475 g of powder). All experiments were conducted at 40 ml/min, which is almost 2 Umf.

6.4 Results

6.4.1 NiO reduction with methane

Fifteen identical redox cycles were repeated at each experimental condition. Fig. 5-3 shows the exit gas composition during the reduction step. The valve switches the feed gases, changing from Ar to a mixture of 10% methane in Ar at a rate of 40 ml/min. After an initial short induction period where methane conversion is only 50%, it increases to 100% while the exit water volume fraction approaches the theoretical limit of 20% and then drops to zero after 8 min. The CO₂ concentration increases immediately and then decreases steadily until it declines to zero after 6 min. The H₂ concentration rises as the water concentration drops.

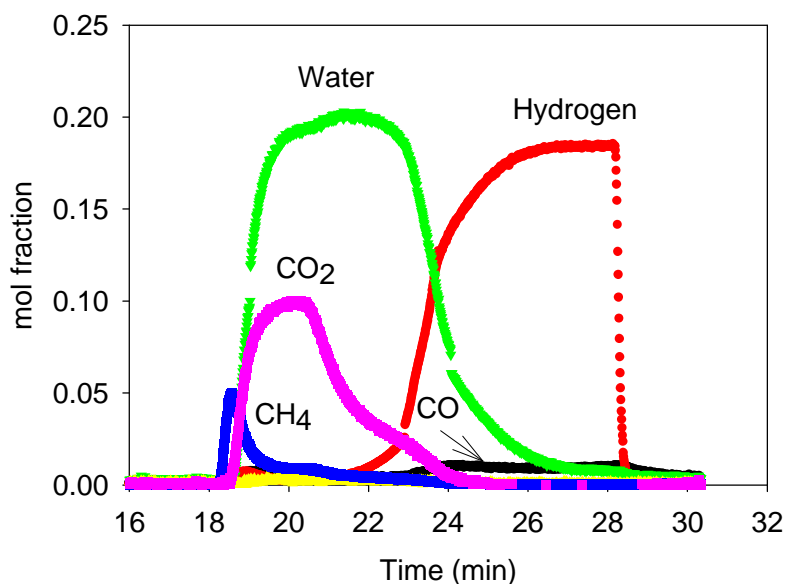


Figure 6-3 : Methane oxidation by NiO/NiAl₂O₄

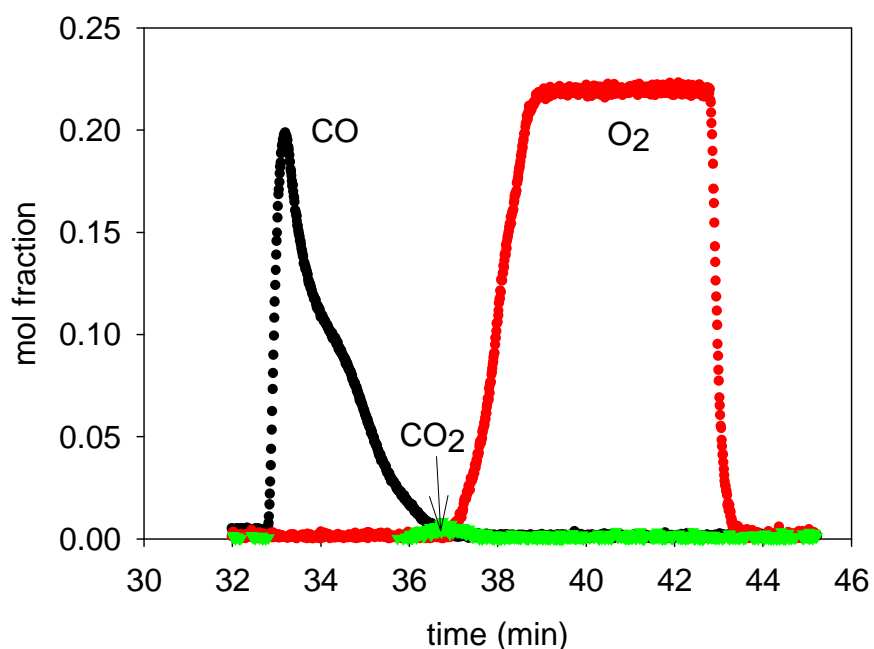


Figure 6-4 : Re-oxidation of the carrier after methane exposure

Fig. 6-4 shows the effluent gas concentration during the oxidation cycle with 40 ml/min of synthetic air. Oxygen breakthrough is evident after about 6 min and during the first 3 min, CO is the only component. CO₂ is detected as the CO concentration declines toward zero and reaches a maximum just as the oxygen breaks through.

Fig. 6-6 shows SEM images of the oxygen carrier, both before and after a 60 min CH₄ exposure (10% in argon) at 800 °C. A low Angle Backscatter electron detector (LABe) was used to reduce the charge on the SEM images. This resulted in enhanced surface detail and compositional contrast. Using this mode, the carbon formation appears dark, NiO in grey and Ni bright. The left SEM image shows that the surface is homogenous with no evidence of nickel metal clusters. The image on the right, however, shows carbon formation (A) as well as nickel clusters (B) of about 20–100 nm.

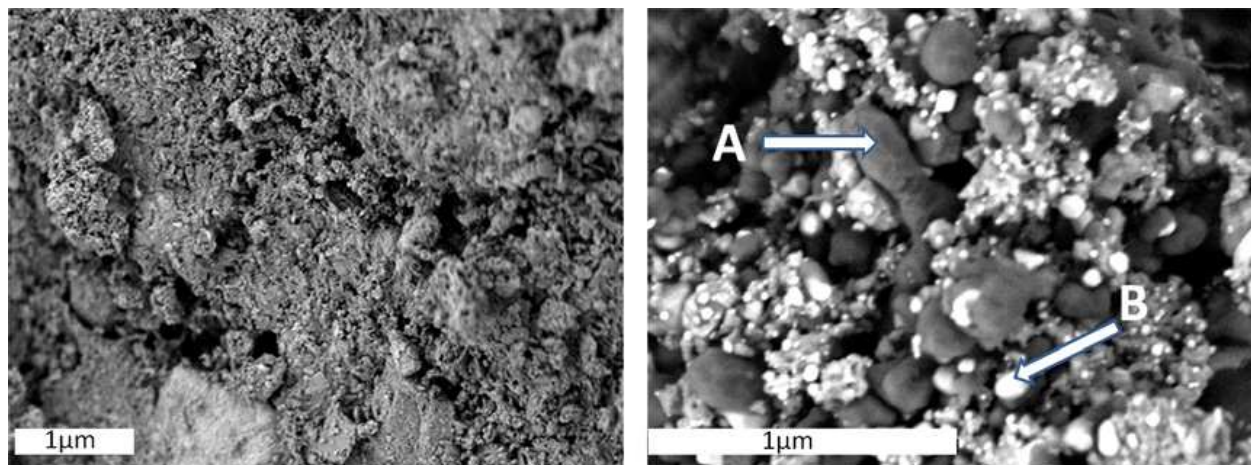


Figure 6-5 : SEM picture of the O-carrier: (left) prior to reaction and (right) after methane exposure. A indicates carbon formation while B shows the nickel particles

6.4.2 Effect of water on NiC

To study the effect of water on NiC species, we deposited carbon on the O-carrier by exposing it to a stream of 10 vol. % methane for 60 min at 800 °C. As in the case of the methane oxidation tests, water and CO₂ evolved first, followed by hydrogen and low concentrations of CO. After an initial argon purge of 10 min, 3 vol. % water vapour was added to the argon. Fig. 6-7 illustrates the exit gas composition with the 3 vol. % water vapour. The production of CO and H₂ was steady for more than 2 h at about 3 vol. % indicating that water conversion was essentially 100%. When synthetic air was sent to reconstitute the O-carrier after a steam carbon gasification period, CO₂ is detected in very small quantities with no CO breakthrough. Thus SGC was very efficient to remove all the deposited carbon.

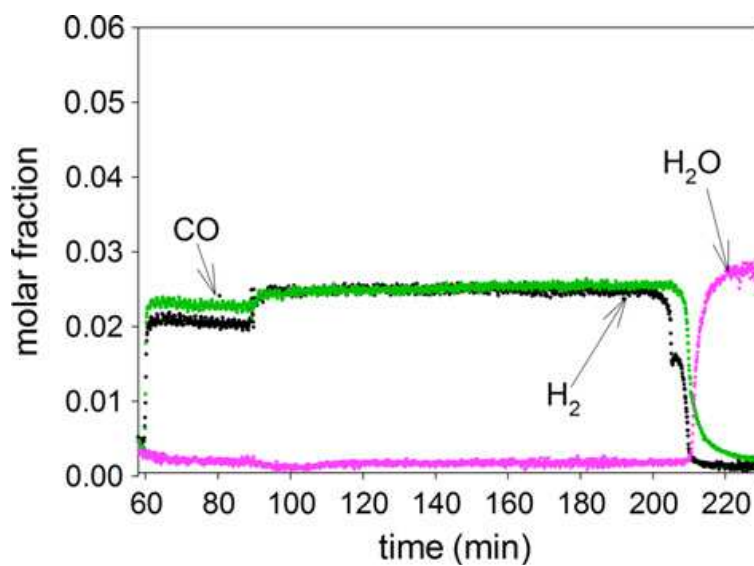


Figure 6-6 : Carbon gasification with steam

6.4.3 Effect of water on metallic nickel

To obtain Ni(0) and to ensure that transferable oxygen is entirely removed from the carrier, NiO was exposed to pure H₂ for 1 h at 800 °C. Fig. 6-8 illustrates the XRD patterns of the carrier prior to and after hydrogen exposure (a) and (b).

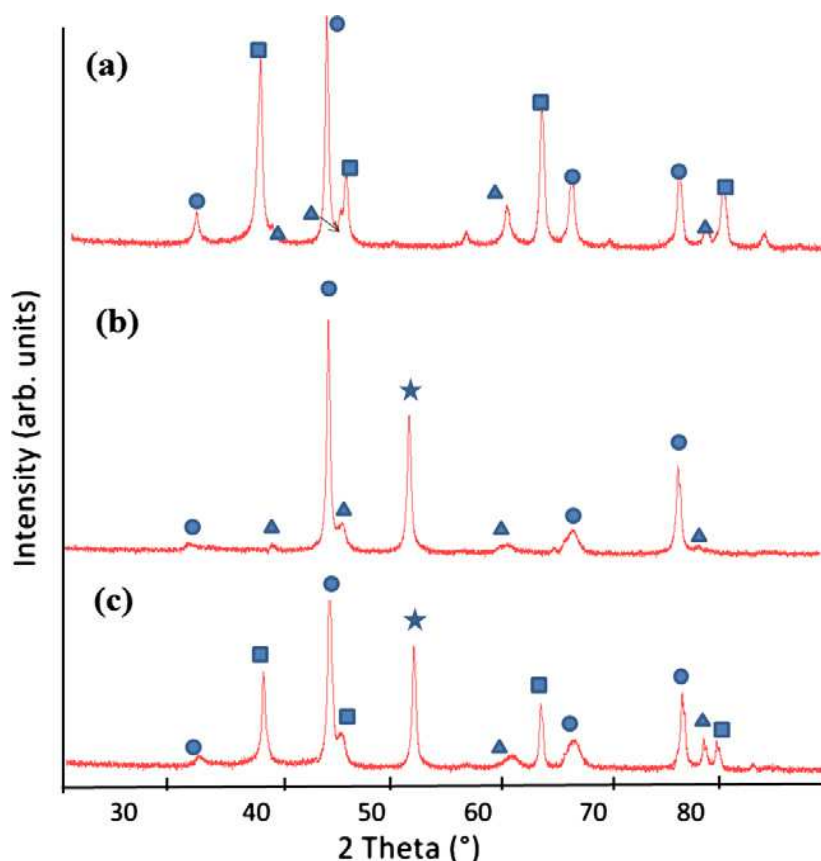


Figure 6-7 : XRD patterns of oxidized carrier (a) reduced carrier (b) and carrier re-oxidized with steam (c). ▲: Al (sample cell) ■: NiO ●: NiAl₂O₄ ★ : Ni

It shows that while the spinel skeleton remains untouched, all the NiO was reduced to metallic nickel. Afterwards, water (3 vol. % in Ar) was fed to the reactor for 15 min and some H₂ was detected as the only component (diluted in argon). The corresponding XRD pattern is shown as pattern (c) in Fig. 8: even when metallic nickel is detected, peaks related to NiO are also present. After a 16 min argon purge, a 25 vol. % stream of CH₄ was fed to the reactor. The outlet gas composition is shown Fig. 6-9. The H₂ concentration immediately rose and approached the theoretical limit of 50% within 10 min. Methane breakthrough was delayed by several min but some water and CO₂ were detected. After reaching a peak, their values decreased to zero. The methane level was steady for about 10 min as was the hydrogen and then began to rise coincidentally with the drop in hydrogen.

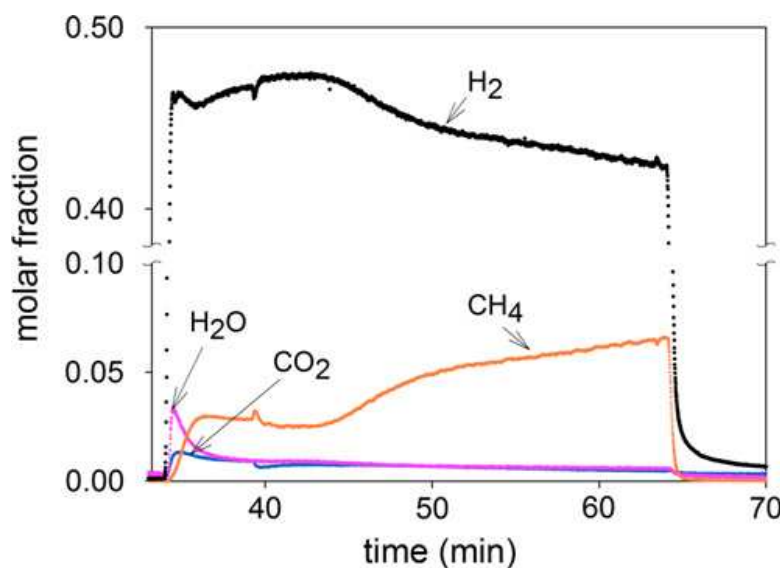


Figure 6-8 : CH₄ exposure after water regeneration

6.5 Discussion

Fresh oxygen carrier is green in colour, but was found to be black after each experiment. Rydén et al. [19] reported that co-feeding water (20–30 vol. %) together with natural gas (70–80 vol. %) prevented coke formation. The NiC is formed by methane decomposition according to reaction (r4) on a free nickel surface. Bartholomew [20] found that the size of the Ni crystallite had an effect on carbon formation, i.e. coking occurs at lower rates in catalysts containing smaller nickel crystallites. The kinetics of carbon deposition have been extensively studied on nickel catalysts. This reaction is known to be very fast and can lead to total catalyst deactivation within seconds. Methane decomposition on nickel oxide is not favoured even though coke formation on metal oxides has been reported at high temperatures [16]. Our results indicate that NiO is mainly consumed by hydrogen, leading to the formation of Ni(0) and water in the first moments of contacting methane with the carrier. When oxidizing with synthetic air, only CO and CO₂ were detected during several min. CO is formed by the reaction between O₂ and NiC, meanwhile the O-carrier is reconstructed with molecular oxygen. CO₂ is formed when there is sufficient NiO available to convert CO to CO₂.

Carbon formation and small filaments were observed on the powder but did not cause deactivation. As shown in the SEM photos, carbon grows from nickel and develops on one side of the particle. This kind of morphology was named “moss-like” carbon by Matsukata [21].

These carbon based formations are easily removed by air at relatively high temperatures. The nickel crystallites size was about 20–100 nm. Based on the SEM images, one can imply that larger nickel crystallites lead to carbon formation whereas small crystallites remain carbon-free. This observation confirms previous studies on the relationship between the size of crystallites and resistance to coking [22, 23]. Our tests showed that water was almost 100% converted to produce CO and H₂ (Steam Carbon Gasification – SCG).



Carbonaceous deposits can be gasified from nickel catalysts by O₂, H₂O, CO₂ and H₂ at relatively high temperatures depending on the conditions. Industrial processes usually use oxygen because the gasification rate is rapid at moderate temperatures. However, water can also be efficient and can be used to avoid hot spots that usually are observed in an air regeneration treatment. The rate of gasification by steam is lower than with air, but the reaction is still effective at high temperatures [24]. Contact times also play a role in the gasification performance. We operated at a GHSV of about 3000 h⁻¹ and at low water vapour concentrations. When oxygen is sent to the oxygen carrier after the SCG step, the carbon oxide concentration was very low indicating that the water treatment was efficient in removing most of the coke.

Mattisson et al. [8] reported that deposited carbon could react with NiO to form CO by the following solid–solid reaction [8]:



They detected some CO during the inert phase. No such observation was made during the argon purges. However this reaction could occur during the methane oxidation with NiO. Water was sent over Ni(0) to evaluate any re-oxidation capacity. Our experiments demonstrated that water has a slight oxidizing effect and reacts to convert a small fraction of Ni into NiO. When water was fed to the reactor, some hydrogen was detected in the effluent:



To confirm that water re-oxidized Ni, methane (25 vol. % in Ar) was fed to the reactor just after the water treatment and was converted mainly to H₂. However the detection of oxygenated compounds – CO₂ and water – indicates that Ni was indeed reoxidized. XRD analyses confirmed

that the carrier can be re-oxidized with steam. Moreover, recent work conducted in the field of hydrogen production through water splitting, has identified nickel as a potential candidate [25–27]. Nevertheless, this reaction is minor and is insufficient to reconstitute the O-carrier at this temperature.

6.6 Conclusion

Up to 40 wt. % coke can deposit on $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ (60 wt. % NiO) in the fuel oxidation phase of CLC. Water vapour can efficiently remove coke deposited during methane oxidation (Steam Carbon Gasification). During this step, conversion of water was almost complete producing both CO and H_2 . Moreover, water may re-oxidize reduced nickel and thereby produce hydrogen – water splitting. In CLR applications (i.e. syngas production), including a water treatment step could improve overall performance by removing deposited carbon and producing a concentrated stream of CO and H_2 : all carbon and oxygen atoms are essentially converted into CO. SCG is an efficient alternative to air gasification for Ni-based oxygen carriers. An air treatment involves diluting carbon oxides with nitrogen, which is contrary to CLC principles. Without doubt overall performance of SCG is poorer than classical air regeneration in terms of kinetics, but it efficiently reduces carbon oxide emissions. Removing carbon from the oxygen carrier prior to entering the air reactor is relevant to CLC applications since it is related to the intrinsic concepts of Chemical Looping.

6.7 Acknowledgements

The equipment for this study was financed through the Canadian Funds for Innovation. We would like to further acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and Total.

6.8 References

- [1] Reh L. Fluidized bed processing. Chem Eng Progress 1971;67:5.
- [2] Lorences MJ, Patience GS, Díez FV, Coca J. Transient n-butane partial oxidation kinetics over VPO. Appl Catal A: Gen 2004;263:193–202.

- [3] Patience GS, Bordes-Richard E. International VPO workshop: preface. *Appl Catal A: Gen* 2010;376:1–3.
- [4] He Fang, Li Haibin, Zhao Zengli. Advancements in development of chemical looping combustion: a review. *Int J Chem Eng* 2009:1–16.
- [5] Chandel MK, Hoteit A, Delebarre A. Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor. *Fuel* 2009;88:898–908.
- [6] de Diego LF, Ortiz M, García-Labiano F, Adánez J, Abad A, Gayán P. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *J Power Sources* 2009;192:27–34.
- [7] Kolbitsch P, Bolhàr-Nordenkamp J, Pröll T, Hofbauer H. Comparison of two Ni-based oxygen carriers for chemical looping combustion of natural gas in 140 kW continuous looping operation. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:5542–7.
- [8] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Fuel* 2006;85:736–47.
- [9] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO₂ and MgAl₂O₄. *Energy Fuels* 2005;20:34–44.
- [10] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2001;56:3101–13.
- [11] Mattisson T, Leion H, Lyngfelt A. Chemical-looping with oxygen uncoupling using CuO/ZrO₂ with petroleum coke. *Fuel* 2009;88:683–90.
- [12] Ginsburg JM, Pina J, El Solh T, de Lasa HI. Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: thermodynamic and kinetic models. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:4846–54.
- [13] Villacampa JJ, Royo C, Romeo E, Montoya JA, Del Angel P, Monzón A. Catalytic decomposition of methane over Ni–Al₂O₃ coprecipitated catalysts: reaction and regeneration studies. *Appl Catal A: Gen* 2003;252:363–83.

- [14] Readman JE, Olafsen A, Smith JB, Blom R. Chemical looping combustion using NiO/NiAl₂O₄: mechanisms and kinetics of reduction–oxidation (Red–Ox) reactions from In Situ Powder X-ray diffraction and thermogravimetry experiments. *Energy Fuels* 2006;20:1382–7.
- [15] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:668–76.
- [16] Appleby WG, Gibson JW, Good GM. Coke formation in catalytic cracking. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 1962;1:102–10.
- [17] Iliuta I, Tahoces R, Patience GS, Riffart S, Luck F. Chemical-looping combustion process: kinetics and mathematical modeling. *AIChE J* 2010;56:1063–79.
- [18] Geldart D. Types of gas fluidization. *Powder Technol* 1973;7:285–92.
- [19] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Synthesis gas generation by chemical looping reforming in a continuously operating laboratory reactor. *Fuel* 2006;85:1631–41.
- [20] Bartholomew CH. Carbon deposition in steam reforming and methanation. *Catal Rev – Sci Eng* 1982;24:67–112.
- [21] Matsukata M, Matsushita T, Ueyama K. A novel hydrogen/syngas production process: catalytic activity and stability of Ni/SiO₂. *Chem Eng Sci* 1996;51:2769–74.
- [22] Borowiecki T. Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons; size of crystallites and resistance to coking. *Appl Catal* 1982;4:223–31.
- [23] Kepinski L, Stasinska B, Borowiecki T. Carbon deposition on Ni/Al₂O₃ catalysts doped with small amounts of molybdenum. *Carbon* 2000;38:1845–56.
- [24] Goring GE, Curran GP, Tarbox RP, Gorin E. Kinetics of carbon gasification by steam. Effect of high temperature pretreatment on reactivity of low temperature char to steam and carbon dioxide. *Ind Eng Chem* 1952;44:1051–7.
- [25] Ryu H-J, Jin G-T. Chemical-looping hydrogen generation system: performance estimation and process selection. *Korean J Chem Eng* 2007;24:527–31.
- [26] Jin G, Ryu H-J, Jo S-H, Lee S-Y, Son S, Kim S. Hydrogen production in fluidized bed by chemical-looping cycle. *Korean J Chem Eng* 2007;24:542–6.

[27] Svoboda K, Siewiorek A, Baxter D, Rogut J, Pohorely M. Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by a nickel and cobalt-based chemical looping process at lower temperatures. *Energy Convers Manage* 2008;49:221–31.

CHAPITRE 7 ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE TRANSITOIRE ET DES RÉACTIONS CATALYTIQUES DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE DE NICKEL PAR DU MÉTHANE DANS LE CADRE DU REFORMAGE EN BOUCLE CHIMIQUE

« Entre ce que je pense, ce que je veux dire, ce que je crois dire, ce que je dis, ce que vous avez envie d'entendre, ce que vous entendez, ce que vous comprenez... il y a dix possibilités qu'on ait des difficultés à communiquer. Mais essayons quand même... »

Bernard Werber (né en 1961)
Ecrivain, journaliste et philosophe français

7.1 Introduction

Les expériences réalisées mettant en contact le méthane et l'oxyde de nickel décrites dans les chapitres précédents, ont mis en lumière certains phénomènes importants. La première observation est la période d'inactivité durant laquelle le méthane sort peu réagi ou non réagi. La deuxième est qu'une fois partiellement réduit, le nickel catalyse la réaction de *water gas shift* et celle de reformage produisant de l'hydrogène. Enfin, le dépôt de carbone sur le porteur réduit ne peut pas être ignoré puisqu'il s'avère assez conséquent lorsque le gaz alimenté est sec.

Un des paramètres importants pour la conception d'un système CLR est le stock de solide présent dans les réacteurs à combustible et à air, ainsi que le taux de recirculation des porteurs d'oxygène entre les réacteurs. Ces deux paramètres sont liés et dépendent de la réactivité des matériaux et de la capacité de transport d'oxygène du porteur d'oxygène [147]. Le porteur d'oxygène doit être assez réactif pour convertir complètement le combustible et être régénéré dans le réacteur à air. Afin de concevoir un système CLR, il est nécessaire de déterminer la réactivité du porteur. Si l'oxydation du porteur à base de nickel a été largement étudiée, les études sur sa réduction sont moins nombreuses.

L'objectif de cette étude est de modéliser le comportement transitoire de la réduction de $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$, tout en intégrant les observations expérimentales. Le nickel a ceci de particulier qu'il est connu pour son activité catalytique. Cette étude se divisera donc en deux parties :

- 1) Étude des réactions catalytiques en régime permanent. Les réactions d'intérêt (Steam reforming et *water gas shift*) sont largement connues malgré qu'elles soient encore

discutées dans la littérature. Nous nous appuierons sur les travaux de Hou et al., largement reconnus dans le domaine.

- 2) Intégration des réactions catalytiques déterminées à l'étape 1 dans un modèle transitoire basé sur des réactions gaz-solide.

La revue de littérature présentée au chapitre 1 récapitule l'ensemble des études cinétiques réalisées en CLC.

7.2 Méthodologie et but de l'étude

L'objectif de cette étude est, dans un premier temps, de caractériser l'activité catalytique du porteur. Les expériences devront donc être conduites en régime stationnaire, i.e. sur le porteur complètement réduit. Une fois les paramètres cinétiques déterminés pour les réactions catalytiques, il conviendra de les inclure dans un modèle cinétique transitoire, reflétant l'avancement de la réaction au fur et à mesure que l'oxygène est consommé.

7.3 Travail expérimental

7.3.1 Porteur d'oxygène

Le porteur d'oxygène est un oxyde de nickel mixé avec une spinelle Nickel-Alumine dans les proportions massiques 60-40. Ce porteur est décrit de façon plus précise dans les chapitres 5 et 6. Afin de réaliser les expériences sur porteur réduit, l'oxyde de nickel a été réduit par un courant d'hydrogène (50% vol.) pendant 30 min à 800 °C. Une analyse des gaz de sortie et notamment de la présence d'eau permet de s'assurer que le porteur est complètement réduit après quelques minutes. La masse de porteur pour toutes les expériences a été fixée arbitrairement à 0.25 g. Le porteur a été dilué avec 0.75 g d'Alumine inerte (Acros Chemicals).

7.3.2 Montage

Les expériences ont été réalisées dans le micro-lit fluidisé décrit en détail dans le chapitre 3. Le spectromètre de masse est l'outil analytique de choix pour la détermination de la composition du gaz sortant du réacteur. Les gaz utilisés pour les diverses expériences ont été fournis par Air Liquide.

Tableau 7-1 : Composition des gaz utilisés dans les expériences

Gaz	Composition volumétrique
Argon	99.99 %
Calibration	CO = 3.18% CH ₄ = 3.25% H ₂ = 3.74% CO ₂ = 4.22 O ₂ = 21.10% dans Ar
Hydrogène	H ₂ = 50% dans Argon
Oxygène	21.1% dans Argon
Mélange 1	CH ₄ = 9.95 % dans Argon
Mélange 2	CH ₄ = 10.1% + CO ₂ = 1.0% dans Argon

Un courant d'argon humide a été généré à l'aide du système décrit figure 3-8. Les calibrations faites à l'aide d'un absorbeur font état d'une concentration stable à 9.9 vol. % de vapeur d'eau dans l'argon.

7.3.3 Expériences réalisées sur le porteur réduit

Les expériences réalisées sur le porteur réduit ont pour but d'étudier les réactions catalysées par le nickel métallique, i.e. le reformage à la vapeur du méthane ainsi que la réaction de gaz à l'eau. Pour cela, il a fallu réduire préalablement le porteur sous un courant d'hydrogène à 700 °C. La masse de catalyseur réduite utilisée est de 0.25 g dilué avec 0.75 g d'alumine. Une expérience dure exactement 2 minutes et il est à noter qu'aucune réduction intermédiaire n'a été conduite. Le débit de vapeur est maintenu constant et c'est le débit de méthane qui est varié. Entre chaque expérience, de l'argon est envoyé afin de purger le réacteur. La séquence de réaction suivante est entrée dans le logiciel pilotant la température du réacteur et les débits de gaz. Le déroulement des expériences est donc automatisé et est résumé dans le tableau ci-dessous :

Tableau 7-2 : Récapitulatif des expériences conduites sur le porteur réduit

Expérience	H ₂ O / CH ₄	Température
A	1	700
B	0.5	700
C	2	700
D	5	700
E	1	740
F	0.5	740
G	2	740
H	5	740
I	1	780
J	0.5	780

Expérience	H ₂ O / CH ₄	Température
K	2	780
L	5	780
M	1	820
N	0.5	820
O	2	820
P	5	820
Q	1	860
R	0.5	860
S	2	860
T	5	860

7.3.4 Expériences réalisées sur le porteur oxydé

Les expériences réalisées sur le porteur oxydé se résument en une répétition de la même expérience conduite à 750, 800 et 850 °C, à pression atmosphérique et sur 0.25 g de porteur dilué avec 0.75 g d'alumine inerte. Notons que les températures consignées sont celles du four et non celles du lit de solide. Ces températures réelles sont cependant proches et sont indiquées dans la section résultats. Le solide qui n'a pas subi de traitement au préalable, est d'abord porté à la température de réaction sous courant d'argon. Lorsque la température est stable, le mélange 1 est envoyé à 100 ml/min STP. Le mélange réactif est alimenté pendant 2 minutes avant de retourner à de l'argon pur. La composition du gaz sortant est analysée par le spectromètre de masse.

7.4 Résultats des expériences

Afin de déterminer les paramètres cinétiques des réactions de reforming et de shift, les conversions sont calculées basées sur les résultats du spectromètre de masse relié à la sortie du réacteur. On définit ainsi les conversions globales en méthane et en CO₂ :

$$X_{CH_4} = \frac{F^{in} \cdot P_{CH_4}^{in} - F^{out} \cdot P_{CH_4}^{out}}{F^{in} \cdot P_{CH_4}^{in}}$$

$$X_{CO_2} = \frac{F^{out} \cdot P_{CO_2}^{out} - F^{in} \cdot P_{CO_2}^{in}}{F^{in} \cdot P_{CO_2}^{in}}$$

La figure 7-1 est donnée à titre d'exemple. Elle représente les résultats bruts donnés par le spectromètre de masse pour les expériences menées à 700 °C.

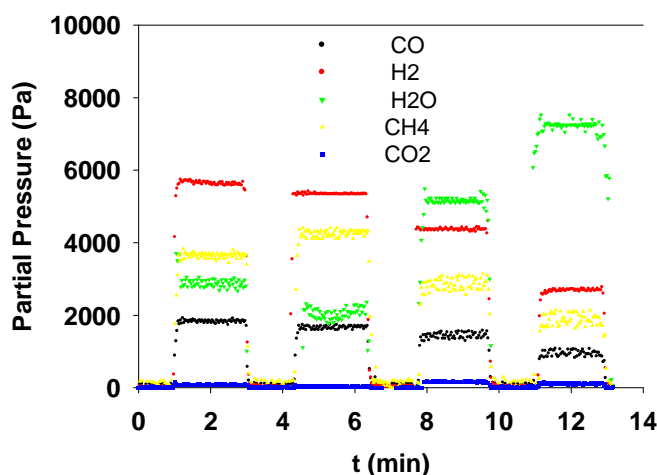


Figure 7-1 : Composition du gaz en sortie de réacteur pour les expériences conduites à 700 °C

Les profils de concentration font apparaître des plateaux et une moyenne arithmétique est réalisée sur la totalité des 2 minutes afin de trouver la conversion des espèces considérées. Notons que les valeurs extrêmes ont été éliminées pour ne garder que la zone correspondant au plateau.

Le tableau 7-3 ci-après récapitule tous les résultats obtenus ainsi que les conditions expérimentales.

Tableau 7-3 : Résultats des expériences sur le porteur réduit

	Température (°C)	W/FCH ₄ (g/h.mol)	X CH ₄ (%)	W/FCO ₂ (g/h.mol)	X CO ₂ (%)
A	709	0,191	38.62	1.925	12.59
B	707	0.126	30.09	1.270	11.12
C	706	0.387	45.26	3.908	15.03
D	705	1.029	59.85	10.391	18.39
E	739	0.198	51.49	2.003	14.23
F	737	0.131	43.23	1.322	12.36
G	741	0.405	59.69	4.093	17.23
H	741	1.079	70.47	10.898	21.59
I	781	0.209	54.81	2.112	16.33
J	776	0.138	45.39	1.389	13.25
K	779	0.425	65.27	4.294	19.32
L	781	1.135	81.79	11.461	23.16
M	825	0.220	68.91	2.226	17.89
N	828	0.146	61.18	1.478	16.15
O	822	0.448	78.29	4.522	22.65
P	825	1.196	89.65	12.081	26.98
Q	861	0.230	80.47	2.320	19.59
R	864	0.152	72.15	1.540	16.69
S	869	0.472	89.58	4.771	24.32
T	868	1.256	97.23	12.686	30.37

Les expériences conduites sur le porteur oxydé ne donnent pas des profils de concentrations stables dans le temps. La figure 7-2 représente le résultat d'une expérience conduite à 856°C pendant 2 min. Tel que décrit dans le chapitre 5, après une courte période d'inactivité pendant laquelle le méthane n'est pas converti, du CO_2 et de l'eau sont détectés. Dans un troisième temps, de l'hydrogène et du CO sont détectés avant que la conversion de CH_4 ne diminue.

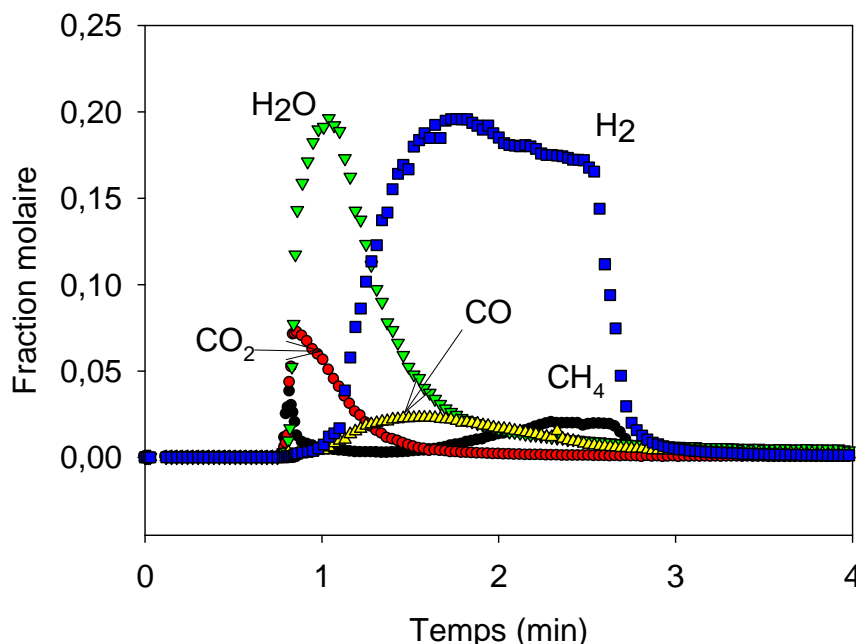


Figure 7-2 : Profil de concentration des gaz résultants de la réaction entre porteur oxydé et méthane

7.4.1 Cinétique des réactions catalytiques sur le porteur réduit

Divers mécanismes ont été étudiés quant à la réaction de reformage du méthane à la vapeur catalysée par le nickel. Le travail de Xu et Froment [148] est considéré comme fondateur. D'autres comme Hou ou Avetisov se sont inspirés d'observations de Xu et ont raffiné les modèles cinétiques [149, 150]. Dans la plupart des travaux publiés, un modèle de Langmuir-Hinshelwood est proposé (terme cinétique au numérateur et d'absorption au dénominateur). Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Hou qui a développé un mécanisme type Langmuir-Hinshelwood. Voici les taux de réactions qu'ils ont dérivés d'après le mécanisme proposé:

$$r_5 = \frac{k_5 \left(\frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^{0.5}}{P_{H_2}^{1.25}} \right) \cdot \left(1 - \left(\frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{e5} \cdot P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \right) \right)}{DEN^2}$$

$$r_6 = \frac{k_6 \left(\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}^{0.5}}{P_{H_2}^{0.5}} \right) \cdot \left(1 - \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{K_{e6} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right) \right)}{DEN^2}$$

$$\text{avec } DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_H P_H^{0.5} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

En se basant sur la stœchiométrie des réactions, il vient :

$$r_{CO_2} = r_6$$

$$r_{CH_4} = -r_5$$

r_{CO_2} et r_{CH_4} sont déterminés expérimentalement en suivant les concentrations des gaz en sortie de réacteur. Pour un réacteur de type piston opéré en mode intégral, le bilan de matière permet d'écrire les deux équations différentielles ci-dessous :

$$-r_{CH_4} = \frac{dX_{CH_4}}{d\left(\frac{W}{F_{CH_4}}\right)}$$

$$\text{et } r_{CO_2} = \frac{dX_{CO_2}}{d\left(\frac{W}{F_{CO_2}}\right)}$$

Notons ici que W se réfère à la masse de porteur réduit, par opposition à la masse du porteur oxydé. Les conditions limites de ces équations différentielles sont :

$$\text{à } \frac{W}{F_{CH_4}} = 0, \quad X_{CH_4} = 0$$

$$\text{et à } \frac{W}{F_{CO_2}} = 0, \quad X_{CO_2} = 0$$

Le travail consiste alors à trouver les constantes des équations issues des modèles (r_5 et r_6) avec les valeurs expérimentales mesurées (r_{CH_4} et r_{CO_2}).

Les constantes cinétiques k_5 et k_6 sont uniquement fonction de la température et sont formulées via l'expression d'Arrhenius :

$$k_i = k_{i0} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_i}{R} \left(\frac{1}{T}\right)\right)$$

Les constantes d'absorption sont elles aussi uniquement fonction de la température et sont exprimées via l'équation de Van't Hoff :

$$K_i = K_{i0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T}\right)\right)$$

Les constantes nommées K_{e5} et K_{e6} sont les constantes d'équilibre des réactions. Ces constantes sont données ci-dessous et sont issues du logiciel HSC Chemistry 5.0.

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2 \quad K_{e5} = 1.198 \cdot 10^{17} \exp\left(\frac{-26830}{T}\right)$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad K_{e6} = 1.767 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{4400}{T}\right)$$

Notons que K_H n'est pas incluse dans le tableau ci-dessus. En effet, son effet est négligeable devant les valeurs de $K_{\text{H}_2\text{O}}$ et de K_{CO} . Cette remarque est confortée par les résultats de Hou et al [149]. Plus généralement, les gaz polaires ont tendance à avoir une constante d'adsorption plus élevée que les gaz non polaires ou monoatomiques sur les supports acides type spinelles ou aluminés.

Par conséquent et pour refléter cette observation, l'expression du dénominateur a été simplifiée.

Les équations reflétant le modèle cinétique choisi sont présentées ci-dessous :

$$r_5 = \frac{k_5 \left(\frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}{P_{\text{H}_2}^{1.25}} \right) \cdot \left(1 - \left(\frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_{e5} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right)}{\text{DEN}^2}$$

$$r_6 = \frac{k_6 \left(\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}{P_{\text{H}_2}^{0.5}} \right) \cdot \left(1 - \left(\frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{K_{e6} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right)}{\text{DEN}^2}$$

avec $DEN = 1 + K_{CO}P_{CO} + \frac{K_{H_2O}P_{H_2O}}{P_{H_2}}$

Les régressions effectuées afin de déterminer les valeurs des constantes cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées sur l'ensemble des données. Nous observons une légère déviation à haute température (i.e. 860 °C).

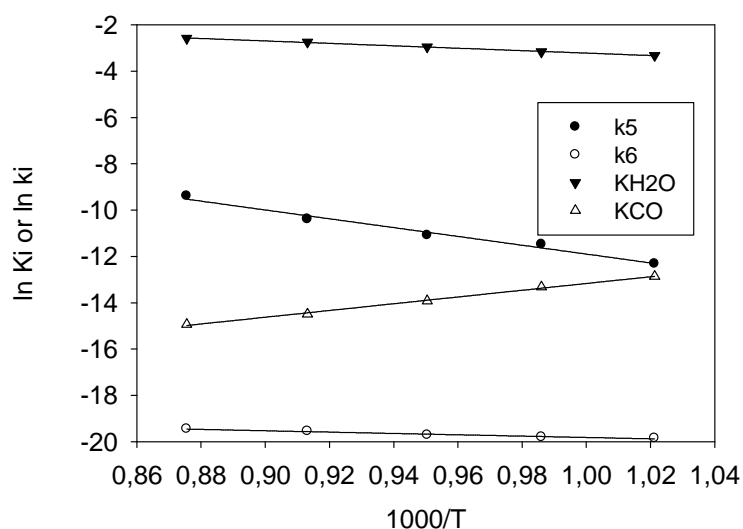


Figure 7-3 : Graphique d'Arrhenius pour les réactions catalytiques sur porteur réduit

Le tableau 7-4 récapitule l'ensemble des résultats et donne les valeurs des paramètres cinétiques pour les réactions catalytiques considérées.

Tableau 7-4: Récapitulatif des paramètres cinétiques

		Coefficient	k_0 ou K_0	E_a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	min	max
K_{H_2O}	m	2.0211	7.546622		43	6	9
	p	-5.2422				42	45
	R2	0.9967					
k_5	m	7.141	1262.69	158		326	4892
	p	-19.039				146	170
	R2	0.9835					
K_{CO}	m	-27.7348	9.01E-13		-121	6.E-13	1.E-12
	p	14.5657				-125	-117
	R2	0.9956					
k_6	m	-16.9167	4.5E-08	24		3.E-08	6.E-08
	p	-2.8998				22	27
	R2	0.9682					

7.4.2 Cinétique transitoire

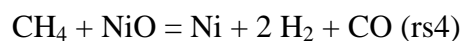
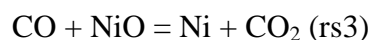
7.4.2.1 Les différents moments de la réaction au cours du temps

Les expériences de réduction de NiO par du méthane reportées au chapitre 6 font état de trois temps distincts :

- 1- le méthane sort non-réagi dans les premiers instants
- 2- CO₂ et H₂O sont les principaux produits
- 3- H₂ et CO sont les principaux produits (peu de CO indiquant un dépôt de carbone sur les sites catalytiques).

Afin de rendre compte de ces observations, les réactions suivantes sont considérées :

- Réactions gaz-solide :



Un modèle de type contraction géométrique R3 a été envisagé pour les réactions gaz-solide (voir 1.4.1).

La forme générale de rs_i est fonction de la somme pondérée des réactions de consommation ou de production de l'espèce i solide :

$$-r_i = \frac{dC_i}{dt} = -A \cdot 3(1-X)^{2/3} \cdot MM_i \cdot \sum v_j \cdot rs_j$$

avec A la surface de la sphère de solide à $t=0$, MM la masse molaire et X la conversion du solide.

L'expression de rs_j est donnée suivant une réaction élémentaire :

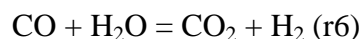
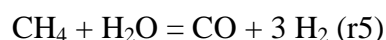
$rs_j = ks_j \cdot \prod C_k^a$, où ks_j obéit à la loi d'Arrhenius, et C est la concentration du réactif k et 'a' son coefficient stœchiométrique.

Afin de modéliser la période d'induction du méthane, cette dernière expression a été modifiée pour les réactions 1 et 4. La concentration de nickel Ni, apparaissant comme produit, est directement multipliée par celle des réactifs comme suit :

$$rs_j = ks_j \cdot \prod C_k^a \cdot C_{Ni}$$

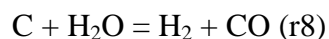
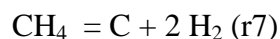
La période dite d'induction où le méthane sort non régité a été simulée de la façon suivante: le postulat est que le nickel réduit participe à la réaction. Par conséquent, les équations réactionnelles font intervenir aussi bien la concentration de nickel que celle d'oxyde de nickel. Les équations sont explicitées avec les bilans de masse au paragraphe suivant.

- Réactions catalysées par Ni⁰ (telles que décrites dans la section porteur réduit)



Les valeurs des constantes et les expressions cinétiques obtenues dans cette étude ont été intégrées directement dans le code (reporté intégralement en annexe).

- Réactions impliquant le carbone



Les observations reportées dans le chapitre 7 quant au dépôt de carbone sont traduites de façon simplifiée par les réactions ci-dessus. Ces réactions ont en effet pour principal but de boucler le bilan de masse sur le carbone.

7.4.2.2 Bilan de masse

Le bilan de masse est réalisé sur une tranche du lit. Un écoulement piston est assumé tel que vérifié dans le chapitre 3 de cette thèse. L'hypothèse est faite qu'il n'existe pas de gradient de température dans le lit fluidisé et que la température est constante aux incertitudes de mesure près.

Le bilan de masse est basé sur la matrice réactionnelle suivante :

Tableau 7-5 : Matrice réactionnelle

	CH4	NiO	Ni	H2	CO2	CO	H2O	C
rs1	-1	-2	2	2	1	0	0	0
rs2	0	-1	1	-1	0	0	1	0
rs3	0	-1	1	0	1	-1	0	0
rs4	-1	-1	1	2	0	1	0	0
r5	-1	0	0	3	0	1	-1	0
r6	0	0	0	1	1	-1	-1	0
r7	-1	0	0	2	0	0	0	1
r8	0	0	0	1	0	1	-1	-1

En tenant compte de ces hypothèses, les bilans transitoires pour chaque espèce sont développés ci-dessous :

- Sur NiO

$$-r_{NiO} = \frac{dC_{NiO}}{dt} = -2 \cdot rs_1 - rs_2 - rs_3 - rs_4 =$$

$$-A \cdot 3(1-X)^{2/3} \cdot MM_{NiO} \cdot [2k_1 \cdot C_{CH_4} \cdot C_{NiO} \cdot C_{Ni} + k_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_{NiO} + k_3 \cdot C_{CO} \cdot C_{NiO} + k_4 \cdot C_{CH_4} \cdot C_{NiO} \cdot C_{Ni}]$$

- Sur Ni

$$r_{Ni} = \frac{dC_{Ni}}{dt} = 2 \cdot rs_1 + rs_2 + rs_3 + rs_4 =$$

$$A \cdot 3(1-X)^{2/3} \cdot MM_{Ni} \cdot [2k_1 \cdot C_{CH_4} \cdot C_{NiO} \cdot C_{Ni} + k_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_{NiO} + k_3 \cdot C_{CO} \cdot C_{NiO} + k_4 \cdot C_{CH_4} \cdot C_{NiO} \cdot C_{Ni}]$$

Les expressions devenant plus lourdes, les bilans sur les espèces gazeuses ne sont pas développés.

- Sur CH₄

$$\frac{\partial CH_4}{\partial t} = \frac{-U_g}{\epsilon_{FB}} \cdot \frac{\partial CH_4}{\partial z} - \frac{\rho \cdot C_{Ni}}{\epsilon_{FB}} [rs_1 + rs_4 + r_5 + r_7]$$

- Sur H₂

$$\frac{\partial H_2}{\partial t} = \frac{-U_g}{\epsilon_{FB}} \cdot \frac{\partial H_2}{\partial z} - \frac{\rho \cdot C_{Ni}}{\epsilon_{FB}} [-2 \cdot rs_1 + rs_2 - 2 \cdot rs_4 - 3 \cdot r_5 - r_6 - 2 \cdot r_7 - r_8]$$

- Sur CO₂

$$\frac{\partial CO_2}{\partial t} = \frac{-U_g}{\varepsilon_{FB}} \cdot \frac{\partial CO_2}{\partial z} - \frac{\rho \cdot C_{Ni}}{\varepsilon_{FB}} [-rs_1 - rs_3 - r_6]$$

- Sur CO

$$\frac{\partial CO}{\partial t} = \frac{-U_g}{\varepsilon_{FB}} \cdot \frac{\partial CO}{\partial z} - \frac{\rho \cdot C_{Ni}}{\varepsilon_{FB}} [rs_3 - rs_4 - r_5 + r_6 - r_8]$$

-Sur H₂O

$$\frac{\partial H_2O}{\partial t} = \frac{-U_g}{\varepsilon_{FB}} \cdot \frac{\partial H_2O}{\partial z} - \frac{\rho \cdot C_{Ni}}{\varepsilon_{FB}} [-rs_2 + r_5 + r_6 - r_8]$$

-Sur C

$$\frac{\partial C}{\partial t} = [-r_7 + r_8] \cdot C_{Ni} \cdot M_C$$

-Sur l'inerte

$$\frac{\partial Ar}{\partial t} = \frac{-U_g}{\varepsilon_{FB}} \cdot \frac{\partial Ar}{\partial z}$$

- Conditions initiales au temps t=0 :

- Concentrations des espèces gazeuses réactives = 0
- $C_{NiO} = C_{NiO}^0$
- $C_C^0 = 0$
- $X^0 = 0$

- Condition initiale à z=0 (i.e. en sortie du distributeur), seul le méthane est alimenté

7.4.2.3 Modélisation

Les résultats de la modélisation sont présentés dans les trois graphiques ci-dessous :

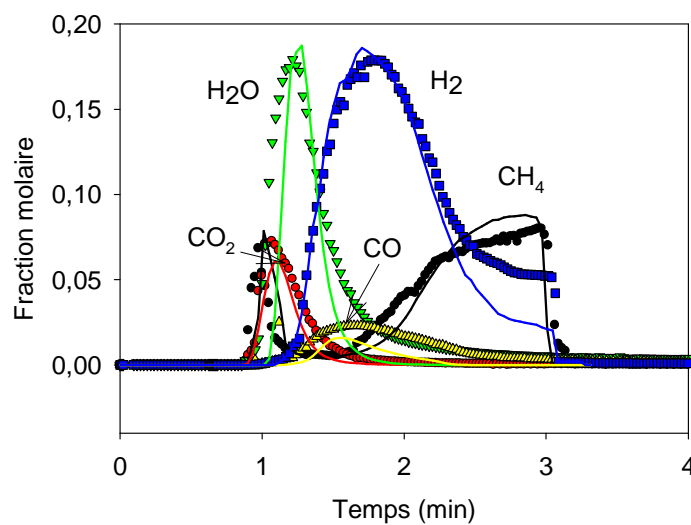


Figure 7-4 : Modèle (ligne continue) vs. résultats expérimentaux (points) pour la réduction de méthane par NiO à 746 °C

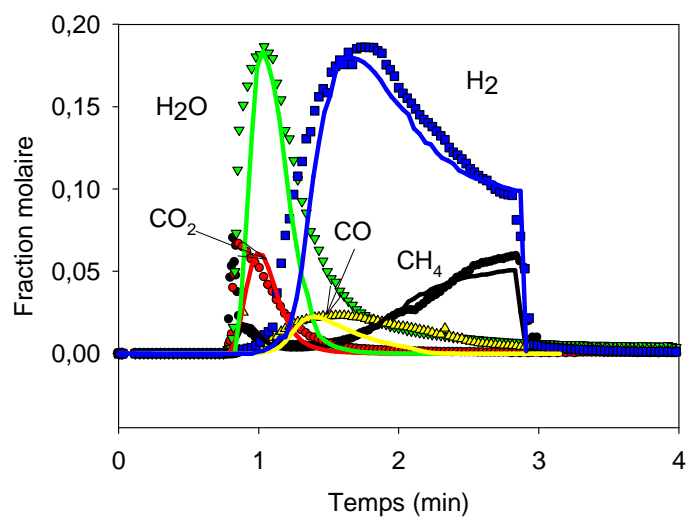


Figure 7-5 : Modèle (ligne continue) vs. résultats expérimentaux (points) pour la réduction de méthane par NiO à 812 °C

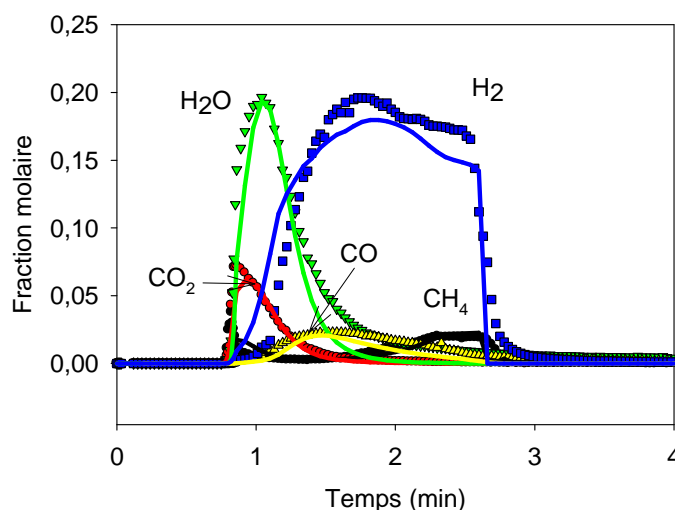


Figure 7-6 : Modèle (ligne continue) vs. résultats expérimentaux (points) pour la réduction de méthane par NiO à 857 °C

Les données expérimentales sont lues et le modèle calcule les valeurs de k pour lesquelles l'erreur entre les données et les valeurs calculées est minimisée. Les résultats bruts retournés par les simulations sont présentés dans le tableau 7-6.

Tableau 7-6 : Résultats de la modélisation cinétique transitoire

T (°C)	ks1	ks2	ks3	ks4	k7	k8
746	2,77 E-05	2,32 E-06	1,88 E-06	0,00012	0,056562	0,00092
812	7,30 E-05	3,17 E-06	2,49 E-06	0,000152	0,096436	0,01956
857	0,0001302	3,81 E-06	2,94 E-06	0,000175	0,0993	0,10094

Le modèle représente la meilleure simulation obtenue à chaque température. Un score sur chacune des espèces est calculé puis combiné selon la méthode de Powell simplifiée comme suit :

S =

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i \left[\frac{(y_{iH_2m} - y_{iH_2exp})^2}{y_{iH_2exp}} \right] + \sum_i \left[\frac{(y_{iCH_4m} - y_{iCH_4exp})^2}{y_{iCH_4exp}} \right] + \sum_i \left[\frac{(y_{iCOm} - y_{iCOexp})^2}{y_{iCOexp}} \right] + \sum_i \left[\frac{(y_{iCO_2m} - y_{iCO_2exp})^2}{y_{iCO_2exp}} \right] + \sum_i \left[\frac{(y_{iH_2Om} - y_{iH_2Oexp})^2}{y_{iH_2Oexp}} \right]}{5 * N}}$$

Avec N le nombre de points tests et y_i la fraction molaire du gaz considéré.

Les données indiquées dans le tableau 7-6 servent à la construction du graphique d'Arrhenius, présenté en Figure 7-7. Enfin, les valeurs des énergies d'activation E_a ainsi que les facteurs préexponentiels k_0 sont regroupés dans le tableau 7-7.

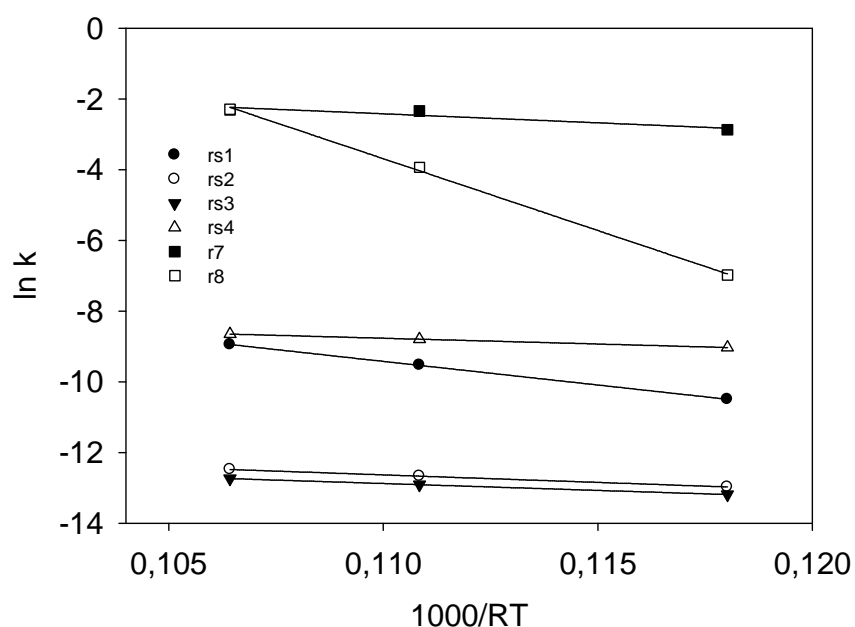


Figure 7-7 : Graphique d'Arrhenius pour les réactions gaz-solide et celles relatives au dépôt et à la gazéification du carbone

Tableau 7-7 : Tableau récapitulatif des résultats de la modélisation cinétique de la réduction de NiO par CH₄

		Coefficient	k0	min	max	Ea (kJ/mol)	min	max
rs1	m	-1.335.998				133	132	134
	p	-52.767	0.0051	0.0045	0,0058			
	R ²	0,999						
rs2	m	-42,539				42,5	42,2	42,8
	p	-79,495	0,00035	0,00033	0,00037			
	R ²	0,999						
rs3	m	-389,089				38,9	38.5	39.3
	p	-85.932	0.00018	0.00019	0.00017			
	R ²	0.999						
rs4	m	-327.615				32.7	32.4	33.0
	p	-51.605	0.0057	0.0056	0.0059			
	R ²	0.999						
rs7	m	-510.443				51	33	69
	p	31.979	24	3	185			
	R ²	0.888						
rs8	m	-406.408				406	404	408
	p	410.181	6.3 ^{E17}	1.4 ^{E17}	2.8 ^{E18}			
	R ²	0.997						

7.5 Discussion des résultats

Les résultats obtenus, aussi bien sur le porteur réduit qu'oxydé, assument un contrôle cinétique. Ainsi, le transfert de masse et la diffusion des gaz réactifs dans les pores du solide ne sont pas considérés comme limitants. Cette hypothèse est légitimée par le fait que les particules sont petites (de l'ordre de 100 μm).

7.5.1 Réactions catalytiques

Remarquons que le porteur d'oxygène testé n'a pas été préparé pour être un catalyseur. En outre, la surface spécifique est faible et la distribution des sites actifs (taille et dispersion des cristaux) n'est pas considérée. Un catalyseur commercial à base de nickel sera actif à plus basse température. Par conséquent, les valeurs des constantes cinétiques ne pourront être extrapolées ou réellement comparées avec un catalyseur de steam reforming. Néanmoins les valeurs des énergies d'activation sont du même ordre de grandeur que celles données par Hou et al., avec 209 kJ/mol et 15.4 kJ/mol pour respectivement la réaction de reformage à la vapeur et celle de water gas shift [149].

7.5.2 Réactions gaz-solide

Les énergies d'activation trouvées sont assez faibles. Ceci se traduit par une faible influence de la température sur ces réactions. Notons que Dueso et al. [99] ont également observé une faible dépendance de la température pour la réaction suivante :



Ils rapportent des énergies d'activation de l'ordre de 5 kJ/mol. Zafar et al., pour la même réaction, font part d'une énergie d'activation de 114 kJ/mol [44]. Nous avons choisi de différencier les réactions gaz solide afin de rendre compte de nos observations. En outre, l'eau est uniquement produite par oxydation de l'hydrogène. En effet, la présence simultanée d'hydrogène et d'eau d'une part, et de CO et de CO₂ d'autre part, suggère un mécanisme réactionnel en deux temps :

- 1- réduction du méthane en CO et H₂
- 2- oxydations de H₂ et CO en H₂O et CO₂ respectivement

Peu de CO est formé au cours de la réaction, et le peu qui est formé l'est relativement tard. Notons aussi que les courbes de concentration de CO sont assez proches sur l'ensemble de la plage de températures testée.

Ceci suggère que le CO₂ est directement formé par oxydation du méthane selon r₁.

La réaction d'oxydation totale du méthane par l'oxyde de nickel comme décrite par d'autres auteurs [99, 151-153] peut être obtenue par combinaison linéaire des diverses réactions que nous avons considérée.

7.5.3 Réactions impliquant le carbone

Les valeurs obtenues quant au dépôt de carbone et à sa gazéification par la vapeur, comportent une incertitude significative. La démarche de résolution sur la cinétique transitoire, fait intervenir un score sur les espèces gazeuses, mais pas sur le solide et donc pas sur le carbone. Ceci pourrait être une possible amélioration du modèle. Notons cependant que l'évaluation expérimentale des concentrations de Ni, NiO et de carbone est basée sur des bilans et non sur des mesures directes. D'autres méthodes analytiques pourraient alors être envisagées (méthodes in-situ).

Le dépôt de carbone est un problème récurrent lorsque le nickel et le méthane sont mis en contact. Les travaux de Snoeck et al. et de Rostrup et al. font souvent référence dans le monde du reforming [127, 134, 150, 154-156]. Les mécanismes suggérés sont du type LM-HW. Nous avons cependant limité notre étude à des réactions élémentaires. Une forte dépendance des réactions avec la température est cependant généralement observée et devient de plus en plus importante à haute température. Ce sont en effet ces réactions impliquant le carbone qui limitent l'usage de l'oxyde de nickel à plus hautes températures.

La formation de carbone est thermodynamiquement favorisée par l'absence d'oxygène mais aussi par de hautes températures. La décomposition du méthane suivant l'équilibre de Boudouard ($2\text{CO(g)} = \text{C(s)} + \text{CO}_2$) n'a pas été envisagée ici puisque les températures testées dépassaient les 700 °C. La pyrolyse du méthane par contre est la réaction privilégiée.

Un rapide bilan de masse sur le carbone indique que du carbone se dépose dès les premiers instants de la réaction. Ce dépôt est cependant limité par la production d'eau. La réaction r₈ souligne bien ce phénomène. On observera d'ailleurs une grande dépendance avec la température de la réaction r₈. Le nickel métallique catalyse activement le dépôt de carbone sur le support

lorsque le porteur est suffisamment réduit. Ceci impose certaines contraintes quand à l'utilisation de ce type de porteur d'oxygène et souligne la nécessité d'optimiser les conditions opératoires utilisées.

7.5.4 Cinétique transitoire et les 3 moments de la réaction

Les trois moments de la réaction sont bien représentés par le modèle. Au fur et à mesure que la réduction de NiO se déroule, de moins en moins d'oxygène est disponible pour les réactions gaz-solide. Ceci est bien traduit par un passage de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à CO-H_2 . Parallèlement, la concentration de méthane augmente au cours du temps corroborant la chute dans la production d'hydrogène. Le peu d'oxyde de carbone détecté en sortie de réacteur indique un dépôt de carbone sur le porteur. Les résultats montrent que ce dépôt de carbone commence dès les premiers instants de la réaction pour ensuite s'accélérer au fur et à mesure de la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique.

Globalement, l'effet de la température n'est pas vraiment très flagrant. Les courbes restent sensiblement les mêmes. Notons cependant que les durées des différents moments de la réaction sont différentes :

- La période d'induction du méthane est plus longue à basse température. Ceci est traduit par des réactions gaz solides assez lentes et une plus faible réactivité du méthane à plus basses températures
- la conversion de méthane est meilleure à haute température après la phase d'induction et par conséquent une meilleure activité du porteur en phase de réduction est observée
- la période de production d'hydrogène est plus longue à haute température. Cet hydrogène vient en grande partie du cracking du méthane sur le nickel. Tel que mentionné ci-dessus, la formation de carbone à la surface du porteur s'accélère lorsque celui-ci s'appauvrit en oxygène.

7.6 Conclusion

L'étude cinétique de la réaction entre le méthane et l'oxyde de nickel est particulière. En effet, le nickel métallique est connu pour catalyser nombre de réactions impliquant le méthane, dont particulièrement *le water gas shift*, *le steam reforming* et le cracking du méthane. Une étude

cinétique sur le porteur réduit est nécessaire afin d'inclure les réactions catalytiques dans un modèle transitoire plus général. En boucle chimique, le porteur d'oxygène n'est pas préparé pour être un catalyseur à proprement parler, il est donc nécessaire d'étudier ce porteur aussi bien oxydé que réduit.

Un modèle classique a tout de même été utilisé afin de modéliser la cinétique en régime établi du *steam methane reforming* et du *water gas shift*. Ce modèle s'est avéré en bonne concordance avec les observations expérimentales, surtout pour les températures les plus basses. La modélisation cinétique transitoire, sans être parfaite, fait état des principales observations expérimentales. Les résultats montrent que la réduction de NiO par le méthane produit de l'hydrogène principalement. Cet hydrogène pourra ensuite être oxydé en eau par réaction gaz-solide ou par *water gas shift*.

Les valeurs des constantes cinétiques déterminées dans cette étude pourront servir aussi bien en combustion en boucle chimique (CLC) qu'en reformage en boucle chimique (CLR).

Les résultats montrent que la température est un paramètre critique. A la fois, lorsque le porteur est actif en réduction, les courbes se montrent très similaires entre elles, mais dépassé environ 900°C, le porteur se couvre de carbone.

Le nickel s'il est un des porteur les plus étudiés, à le principal désavantage de contribuer au craquage catalytique du méthane à sa surface. Si des méthodes industrielles existent pour limiter le dépôt de carbone (activation, prétraitement), celui-ci n'est rarement complètement supprimer. Une attention toute particulière devra donc être portée lorsque le nickel est le métal de base du porteur d'oxygène.

CHAPITRE 8 ARTICLE 3: KINETICS OF MIXED COPPER-IRON BASED OXYGEN CARRIERS FOR HYDROGEN PRODUCTION BY CHEMICAL LOOPING WATER SPLITTING³

L'art de la recherche est de voir ce que tout le monde voit, et de penser à ce que personne n'a jamais pensé.

Albert Szent-Gyorgyi (1893 – 1986)

Physiologiste hongrois, prix Nobel de médecine 1937

8.1 Abstract

Water splitting for hydrogen production through chemical looping was investigated in a micro fluidized bed reactor. Iron, copper and mixed iron-copper based oxygen carriers were prepared by coprecipitation and incipient wetness impregnation and compared in terms of H₂ production via decomposition of water. The powders were completely reduced in hydrogen (10 %), and exposed to steam at temperature ranging from 500 to 800 °C producing about 0.2 mmol of H₂ per gram of metal oxide in the case of a mixed Cu-Fe powder. Powders prepared by coprecipitation showed poor fluidization properties as well as poor reactivity compared to those synthesized through impregnation. Temperature Programmed Reductions (TPR) experiments carried out on a TGA showed that particles have different oxygen carrying capacities, ranging from 16% in the case of a copper oxide prepared by coprecipitation, to around 1% for other particles prepared impregnation. Kinetics were evaluated following gas-solid mechanisms for two mixed Fe-Cu carriers. Oxidation of the mixed Fe-Cu carrier prepared by impregnation is well represented by a shrinking core model (phase boundary controlled). The activation energy for oxidation of this carrier was 46 kJ/mol. Oxidation of the mixed Fe-Cu carrier prepared by coprecipitation is well represented by a nuclei growth model (Avrami) with random nucleation and an activation energy of 51 kJ/mol.

³ Reprinted from International Journal of Hydrogen Energy 37/14, Francois-Xavier Chiron, Gregory S. Patience, Kinetics of mixed copper-iron based oxygen carriers for hydrogen production by chemical looping water splitting, 10526–10538, Copyright (2012), with permission from Elsevier

8.2 Introduction

Hydrogen is forecasted to become the first energy vector as efforts toward clean energy have become a top priority in many developed countries [1]. Worldwide, hydrogen production is approximated 600 billion m³ (STP) per year [2]. Hydrogen does not occur naturally and has to be produced through endothermic reactions from hydrogen-containing sources. The energy needed is often provided by fossil fuels (natural gas and coal) leading to large emission of carbon dioxide to the atmosphere. It is thus questionable whether the hydrogen produced by steam methane reforming (SMR) or by coal gasification (CG) is a clean energy source. Both SMR and CG are mature technologies and represent the large majority of the H₂ production, contributing to greenhouse gases emission. These processes require several steps including: feedstock conditioning, purification, reaction, water gas shift, sulphur removal, acid gases removal, CO₂ capture, and further purifications. In classic hydrogen production facilities based on natural gas reforming, the mass of CO₂ emitted is more than 2 times greater than the mass of H₂ produced. Amine scrubbing, membranes, SelexolTM and pressure swing absorption are among the major processes employed for carbon capture in effluent gases. Mueller-Langer et al. carried out a techno-economic analysis on the impact of CO₂ capture on the costs of H₂ production [1]. In fact, these technologies represent a very costly endeavour and have a significant impact on the cost of H₂, as demonstrated by Stiegel et al. [3]. Consequently, CO₂ capture is a major challenge for both SMR and CG processes. Research is very active to propose efficient and economic ways to achieve an efficient H₂-CO₂ separation, and membrane reactors are among promising solutions [4]. Besides coal and natural gas, water electrolysis is also a mature technology but plays a limited role on the market mainly due to the high costs of electricity.

Water is the most available and the cleanest source of hydrogen; however thermodynamics and electrochemistry make the water splitting reaction very difficult. Solar water splitting has received some attention lately. Solar energy is concentrated in a special furnace where extremely high temperatures are reached to split the water molecules, producing pure H₂ [5-7]. Some work carried out in the 80's focused on lowering the required energy to produce hydrogen from water by using thermochemical cycles. These cycles are complicated and involve toxic materials such as Br, Hg or HCl [8].

Chemical looping water splitting (CLWS) is a new concept emerging from chemical looping combustion (CLC) [9]. In CLC, a fuel reacts with a solid oxidant (NiO for example [10]) to produce CO_2 and H_2O . The reduced carrier is then transported to an air reactor where it is reconstituted to its original state with air. The CLWS process is based on two reactors, similar to those used in the CLC [11] with the difference that the desired product is hydrogen, not energy. A fuel (natural gas / syngas / coal and even biomass) reacts with an oxygen carrier in the fuel reactor to produce both H_2O and CO_2 . The carrier is then transported to the steam reactor where it is re-oxidized or partially re-oxidized using steam as shown in Figure 8-1. Hydrogen is produced by decomposition of the water molecule in the steam reactor. Therefore, pure CO_2 and H_2 can be obtained after H_2O condensation without any further separation.

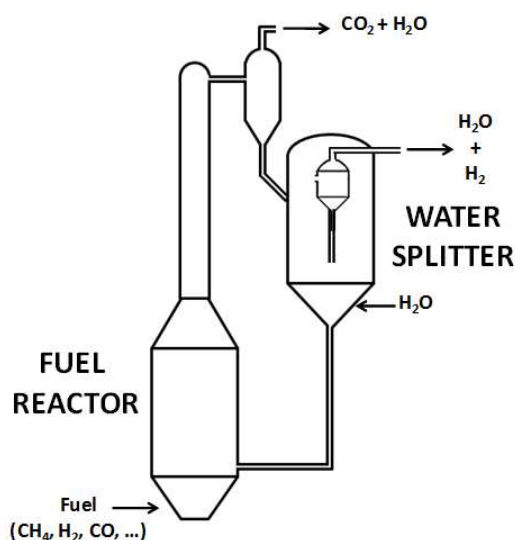


Figure 8-1 : Schematic diagram of a circulating fluidized bed for chemical looping water splitting

As illustrated in Figure 8-1, the carrier particles leaving the fuel reactor are recovered by a cyclone and circulated to the water splitter. From this reactor, the powder circulates by gravity back to the fuel reactor. The solid flow rate can be regulated mechanically or through L-valves [12]. It is crucial to achieve a good gas-solid separation from the fuel reactor to the water splitter. A stripper could be used to reduce any carbon oxide to carry over the water splitter. Separation from the water splitter to the fuel reactor is less problematic since water is also a combustion product. Hydrogen production through chemical looping water splitting has the advantage over SMR that carbon oxides are not mixed with H_2 , eliminating the need of an additional energy intensive CO_2 separation. Fewer oxygen carriers are suitable for CLWS than for CLC. Zinc,

nickel, iron, manganese and copper based particles are among the very few carriers reported in the literature for CLWS [11-16].

Several studies have considered ZnO to produce H_2 from steam at elevated temperatures [17,18]. Solar heat was used to reach temperatures as high as 2000 °C, which is necessary for the Zn/ZnO redox couple.

Recent work conducted in the field of hydrogen production through water splitting, has identified nickel as a potential candidate [14, 19, 20]. Nevertheless, this reaction appears to be minor and hydrogen yield is low.

Copper was recently proposed by Son et al. as an active metal for H_2 generation [11]. The reaction occurs at low temperatures and involves the Cu/Cu₂O redox couple

Iron has probably been the most studied metal oxide (together with Zn/ZnO) regarding water hydrolysis.

Nakumara et al. [21], Stainfeld [5] and more recently Charvin [22], studied FeO/Fe₃O₄ for hydrogen production via water splitting. They focused on thermochemical cycles whereas new studies originating from the Chemical looping field have identified FeO/Fe₃O₄ as an effective O-carrier that is capable of generating H_2 through water hydrolysis [12, 16, 19, 23].

Bi-metallic systems have also been studied where cobalt, manganese or zinc were mixed together with iron [13, 24]. These systems were found to be active at high temperature (>2000°C) and consequently, they present little interest when dealing with classic process conditions.

Oxidation kinetics related to chemical looping is mainly focused on air reconstruction, mainly in CLC applications. However similar mechanisms are used to represent the oxidation reactions with air and with water. For example, Zafar et al. used a shrinking core model to represent the oxidation of Ni/MgAl₂O₄ by air [44]. Garcia-Labiano et al. utilized the same model to characterize the oxidation of a Cu-based oxygen carrier with air [25] in TGA. Regarding oxidation with steam, Go et al. studied the kinetics of O-carriers oxidation with water in the context of CLWS [23]. They prepared several iron based powders by solid state calcination (Fe₂O₃, MnFe₂O₄, ZnFeO₄) and tested them in a thermo-gravimetric analyzer. For all the carriers tested, they concluded that the oxidation was controlled by a diffusion mechanism (product layer diffusion). They report apparent activation energies ranging from 109.7 kJ/mol in the case of

MnFe₂O₄ to 77.9 kJ/mol in the case of Fe₂O₃. Son et al. studied water decomposition over a copper based carrier prepared by different techniques [11]. They identified incipient wetness impregnation (IWI) as the best preparation technique and they determined an activation energy of 55.8 kJ/mol through a shrinking core model. However, they reported a maximal solid conversion of 2 % when their Cu-based carrier was reacted with water.

Beyond experimental tests, some authors have worked on concepts to improve the hydrogen production via water splitting. Chiesa et al. proposed a 3-reactors system where iron reacts with methane in a first reactor, with water in a second for H₂ production, and with air in the third for complete regeneration [12]. They discuss 2 plants configurations and compare the efficiency of such processes with classic steam methane reformers. They limit their analysis to thermodynamics but results show a real potential for the CLWS. With no doubts, this technology has a significant potential for producing hydrogen with inherent CO₂ capture.

In this study, both iron and copper carriers were tested for hydrogen generation through CLWS. The enthalpies of reaction listed in Table 8-1 show that combining iron and copper may be beneficial in terms of energy efficiency.

Tableau 8-1 : Thermodynamic data related to the gas-solid reactions involving copper and iron oxides.

Oxidation	ΔH_{ox}^{873K} (kJ/mol)	Reduction	ΔH_{red}^{873K} (kJ/mol)
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuO} + \text{H}_2$	112	$8 \text{ CuO} + \text{CH}_4 = 4 \text{ Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-263
$3 \text{ FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$	-58	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CH}_4 = 2 \text{ FeO} + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	325

The nature of the carriers (type of metal) does not influence the global energy needs since the metal stays in the loop. However, the use of both iron and copper can play a role in the heat transfer between the two reaction zones. CuO has the particularity, compared to other metallic based O-carriers, of releasing heat during its reduction with methane. Combined with another metal that reacts endothermically (Fe₂O₃ for instance), the use of CuO can limit the temperature drop in the fuel reactor. Analogously, the temperature increase will be moderated in the water splitter. When used alone, Cu-based carriers have a tendency to agglomerate at temperatures exceeding 800 °C [27-29]. Consequently, combining copper and iron should improve the carrier's mechanical stability while maintaining a high reactivity in both reduction and oxidation.

Thermodynamic calculations on the minimization of the Gibbs free enthalpy were calculated with HSC Chemistry 5.11. The graphs reported below illustrate the equilibrium conditions at different temperatures regarding water splitting reactions at ambient pressure.

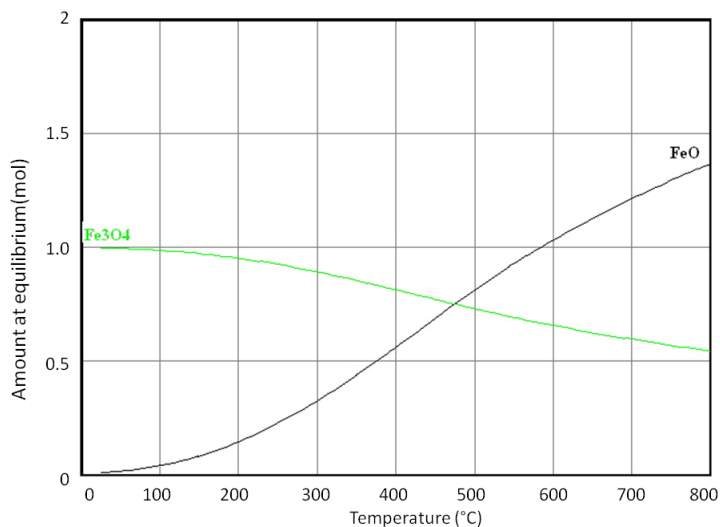


Figure 8-2 : Equilibrium composition of the system FeO/H₂O

Figure 8-2 shows the reaction between FeO and water and Figure 8-3 represents the equilibrium composition for the system Cu₂O/H₂O. The input conditions were entered accordingly to the reaction's stoichiometry (for example: $3 \text{ FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$: 3 mol FeO / 1 mol H₂O). The water hydrolysis step is thermodynamically favoured when the Gibbs free energy of the redox couple is higher than the couple H₂/H₂O (Figure 8-4).

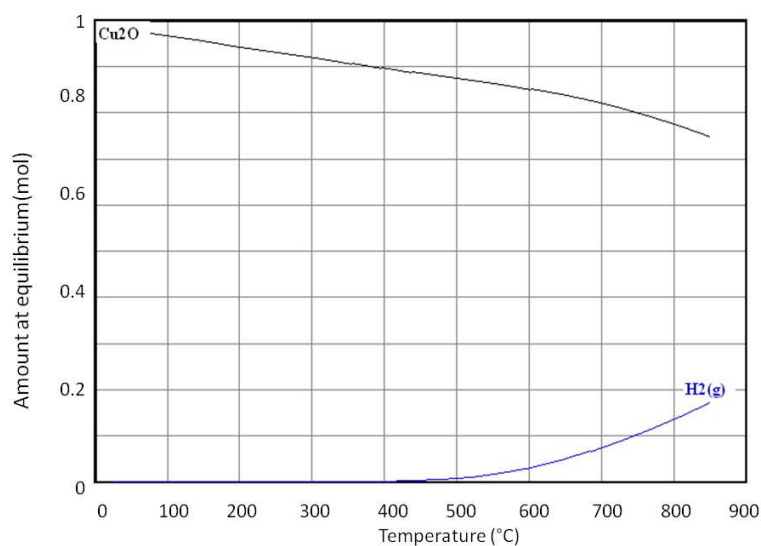


Figure 8-3 : Equilibrium composition of the system Cu₂O/H₂O

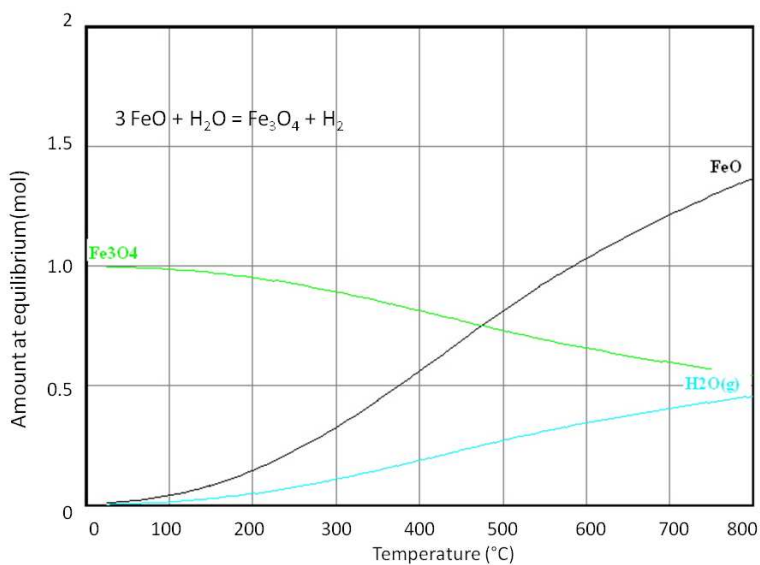


Figure 8-4 : Water splitting over FeO – thermodynamic equilibrium conditions

For example, Fe₃O₄ is incapable of splitting water at the conditions considered in this study (atmospheric pressure and temperature below 900°). As a direct consequence, FeO is oxidized by steam but is not further oxidized to Fe₃O₄. Note that wüstite is unstable at room temperature and is easily oxidized in ambient air.

We studied the influence of the preparation method on water conversion as well as the influence of the nature of the metal constituting the carrier. The reactivity of the carriers was investigated in a micro fluidized bed reactor coupled to an online mass spectrometer. Kinetics experiments were carried out on two mixed Cu-Fe carriers to determine the activation energy of the water splitting reaction.

8.3 Experimental

8.3.1 Preparation of the oxygen carriers

The oxygen carriers were prepared by two methods: incipient wetness impregnation (IWI) and coprecipitation (CoPr). Iron nitrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma - Aldrich) and copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma - Aldrich) aqueous solutions were deposited on dried alumina (Acros - grade Brockmann 1) using the incipient wetness impregnation technique. Total volume of the pores of the alumina was 0.82 ml/g. The solution was slowly added to the support and the mixture was dried at 110 °C for 24 h. After drying, the solid was calcined at 600 °C for 4 h. Iron nitrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma - Aldrich) and copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma - Aldrich) aqueous solutions were mixed with aluminum nitrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ for coprecipitation. Sodium carbonate was added in excess while adjusting the pH between 7 - 8 with a 3 N NaOH aqueous solution to precipitate the metal-carbonate precursors and $\text{Al}(\text{OH})_3$. The solid was separated from the solution on a Büchner funnel. Cold water (~ 0 °C) was used to wash the cake until the filtrate's pH was close to 6.5. The solid was dried a first time at 110 °C for 12 h and then re-pasted with distilled water on a Büchner. The collected washed material was dried for 12 h at 110 °C and then calcined at 950 °C for 2 hours. The calcination transforms the $\text{Al}(\text{OH})_3$ to alumina and the metal-carbonates to metal oxides. The particles were gently crushed and sieved. The particle size was analyzed with a Horiba LA-950 laser diffraction particle size analyzer, using water as a dispersant. Oxidation phases were confirmed by XRD (XRD, Phillips X'PERT 3 kW) and BET Surface area analyses (Autosorb-1, Quantachrome) were carried out to characterize the oxygen carriers. A total of 20 different carriers were prepared, as summarized in Table 8-2. Compositions are indicated based on the quantities used during the preparation.

Table 8-2 : Oxygen carriers' compositions (wt %)

Sample ID	Fe ₂ O ₃	CuO	Al ₂ O ₃	Preparation method
Fe18-IWI	18%	0%	82%	Incipient wetness impregnation
Fe8-IWI	8%	0%	92%	Incipient wetness impregnation
Fe12-CoPr	12%	0%	88%	Coprecipitation
Fe17-CoPr	17%	0%	83%	Coprecipitation
Fe50-CoPr	50%	0%	50%	Coprecipitation
Fe62-CoPr	62%	0%	38%	Coprecipitation
Cu17-IWI	0%	17%	83%	Incipient wetness impregnation
Cu11-IWI	0%	11%	89%	Incipient wetness impregnation
Cu18-CoPr	0%	18%	82%	Coprecipitation
Cu31-CoPr	0%	31%	69%	Coprecipitation
Cu50-CoPr	0%	50%	50%	Coprecipitation
Cu60-CoPr	0%	60%	40%	Coprecipitation
Fe7Cu14-CoPr	7%	14%	79%	Coprecipitation
Fe14Cu7-CoPr	14%	7%	79%	Coprecipitation
Fe7Cu7-CoPr	7%	7%	86%	Coprecipitation
Fe17Cu15-CoPr	17%	15%	68%	Coprecipitation
Fe59Cu21-CoPr	59%	21%	20%	Coprecipitation
Fe19Cu62-CoPr	19%	62%	19%	Coprecipitation
Fe16Cu15-IWI	16%	15%	69%	Incipient wetness impregnation
Fe8Cu9-IWI	8%	9%	83%	Incipient wetness impregnation

Oxygen carrying capacities of the powders were determined by Temperature Programmed Reduction (TPR) in a Thermo-Gravimetric Analyser (TGA – Mettler Toledo). Prior to TPR tests, the powders were dried and stored in a furnace maintained at 110 °C. A stream containing 10 vol % H₂ was fed to the thermo balance while heating the sample at a rate of 10 °C/min up to 800 °C, followed by a 30 min hold at 800 °C.

8.3.2 Experimental set-up

The water splitting experiments were conducted in a 7 mm ID quartz tube. The oxygen-carrier (O-carrier) powder was placed in the center of the tube adjacent to an electrical tube furnace. The temperature was measured in the center of the particle bed (TI2) and was heated to reaction temperature under argon. The exhaust gas composition was measured online at a frequency of 2 Hz by a quadrupole mass spectrometer (Hidden Analytical). Temperatures indicated in the results section correspond to the sample temperature (TI2) as opposed to the set-point temperature (TIC).

Water vapour was generated by sending argon to a hermetically sealed vessel and bubbled into distilled water. The vessel was immersed in a glycol bath to control the temperature and the water vapour pressure in the inlet stream. Figure 8-5 illustrates the main elements on the experimental set-up.

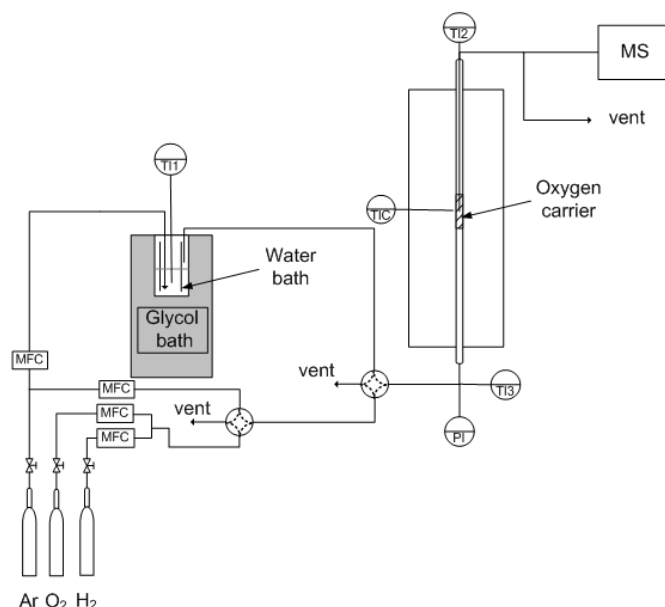


Figure 8-5 : Schematic of the experimental set-up

Experimental error derived through repeated calibrations of 10.0 vol % H_2 was 1 % (i.e. 10.0 \pm 0.1 vol% H_2). The fuel mixture contained 10.0 vol % H_2 diluted in argon and was employed to reduce the carrier prior to each water exposure. Methane was not employed in our reactivity tests to avoid carbon deposition common for iron based particles [30]. Both reduction and oxidation refer to the change of the oxidation state of the oxygen carrier.

Kinetic experiments were conducted in the micro fluidized bed, using 1 g of powder with temperatures ranging from 500 to 800 °C. 20 ml/min STP argon was fed during the heating period to purge the reactor while fluidizing the powder. Once the reactor reached 800 °C, 20 ml/min STP hydrogen was fed to reduce the powder, up until water was no longer detected in the vent. Argon was fed again to purge the system before feeding 20 ml/min STP water vapour (5.5 % vol. in Ar) to the reactor. Hydrogen reductions were always carried out at 800 °C. When water was no longer detected in the exhaust gas, argon was fed to the system while bringing the temperature to the desired set-point.

8.4 Results and discussion

8.4.1 Characterization of the oxygen carriers

Figure 8-6 shows the X-ray diffraction patterns of three oxygen carriers (O.C.) prepared by coprecipitation. The iron based O-carrier shows all the characteristics of Fe_2O_3 and Al_2O_3 . Spinel FeAl_2O_4 was undetected. XRD carried out on the sample Cu - CoPr showed the presence of CuO , Al_2O_3 and possibly CuAl_2O_4 . The mixed metal oxide Fe/Cu - CoPr showed all the characteristics of CuO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 and possibly CuAl_2O_4 .

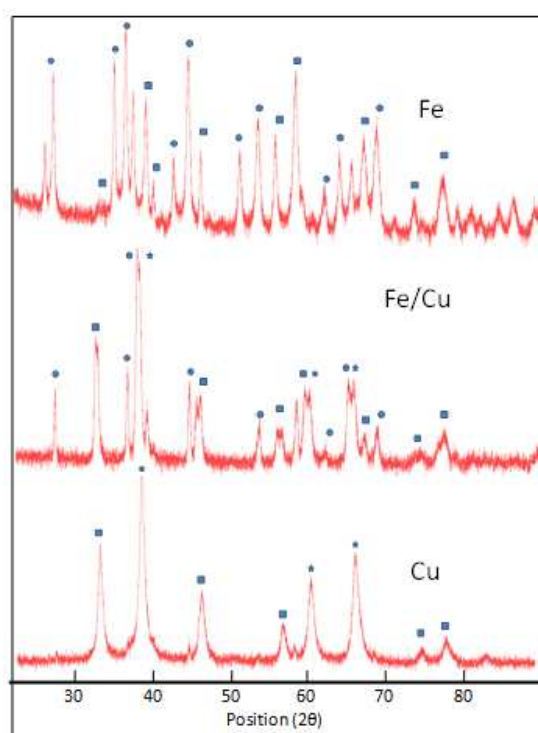


Figure 8-6 : XRD patterns of fresh O.C. prepared by coprecipitation: ■: Al_2O_3 ●: Fe_2O_3 ★ : CuO

BET tests were carried out to evaluate the surface area of the powders and results are presented together with the other characteristics of the solids in Table 8-3.

Table 8-3 : Characteristics of the O-carriers

Sample ID	Ro_t %	Ro_e %	BET (m^2/g)	U_{mf}^a (cm/s)	U_{mf}^d (cm/s)	ρ_b (g/cm^3)	ρ_p (g/cm^3)	d_p (μm)
Fe18-IWI	1.8	1.3	122	0.4	1.7	1.09	2825	143
Fe17-CoPr	1.7	2.5		n.f.	n.f.			
Fe50-CoPr	5.6	7.6		n.f.	n.f.			

Fe62-CoPr	9.2	8.2	9	0.6	1.6	0.96	3414	122
Cu17-IWI	8,6	5.7	122	0.4	1.2	1.06	2920	142
Cu18-CoPr	9.1	1.1		n.f.	n.f.			
Cu31-CoPr	15.6	5.2		n.f.	n.f.			
Cu50-CoPr	25.2	11.8		n.f.	n.f.			
Cu60-CoPr	30.2	16.0	5	0.7	1.7	0.97	3320	125
Fe7Cu14-CoPr	7.8	3.6	2	0.7	1.9	0.98	3120	129
Fe14Cu7-CoPr	4.9	3.2	4	0.4	1.8	1.01	3040	131
Fe17Cu15-CoPr	9.3	6.2	2	0.7	1.8	0.98	3360	115
Fe59Cu21-CoPr	16.5	9.6		n.f.	n.f.			
Fe19Cu62-CoPr	33	8.2		n.f.	n.f.			
Fe16Cu15-IWI	9.2	3.2	123	0.4	1.4	1.16	2870	143

* n.f.: non fluidizable

All carriers prepared by IWI have a surface area of 122 m²/g, similar to the alumina support's value of 125 m²/g. On the contrary, carriers prepared by coprecipitation have a very low surface area below 10 m²/g.

Coprecipitation allows a high loading of active metal since it is coprecipitated together with the binding agent (alumina). However, as precipitation is induced via a pH increase, we recognize that this step may affect the finished particle properties (diameter / surface area).

8.4.2 Temperature programmed reduction

Temperature programmed reduction (TPR) under H₂ 10 vol% were carried out to determine the experimental R_{Oe}, the mass ratio of active oxygen. R_O in general, is an indication of the capacity for one given carrier, to transport oxygen from one reactor to the other.

$$\frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}}$$

It is defined as: R_O = $\frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}}$.

A typical TPR is shown in Figure 8-7.

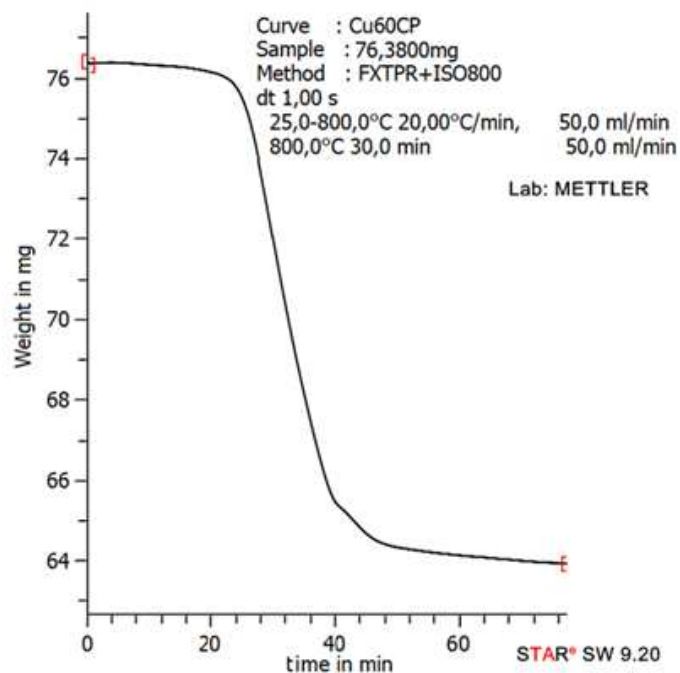


Figure 8-7 : Weight loss of the carrier Cu60-CoPr during a temperature programmed reduction

As shown in Figure 8-7, the reduction of the copper powder by H_2 (10 %) starts at 24 minutes i.e. 450 °C. All the accessible oxygen is removed after 50 minutes and represents 16.0 % of the initial mass. Results of all TPR tests are summarized in Table 8-3. Copper based particles had a tendency to agglomerate in the crucible pan but the agglomerates were manually breakable. It was decided to eliminate the solids that have a R_O inferior to 1 % in further tests due to poor oxygen transport capacity. The theoretical mass ratio of active oxygen, R_{Ot} , is lower than the experimentally determined values, R_{Oe} , as shown in Table 8-3. The difference between the two values is due to the preparation technique, material loss during handling, agglomeration as well as the fact that the entire mass of carrier may be inaccessible.

8.4.3 Fluidization

As we operate in a fluid bed reactor, another important characteristic of the powder is the minimum fluidization velocity. The experiments were conducted at room temperature on 1 g of powder, placed in a 7 mm I.D. quartz tube. Figure 8-8 shows the evolution of the pressure drop across the bed as the superficial gas velocity is increased or decreased.

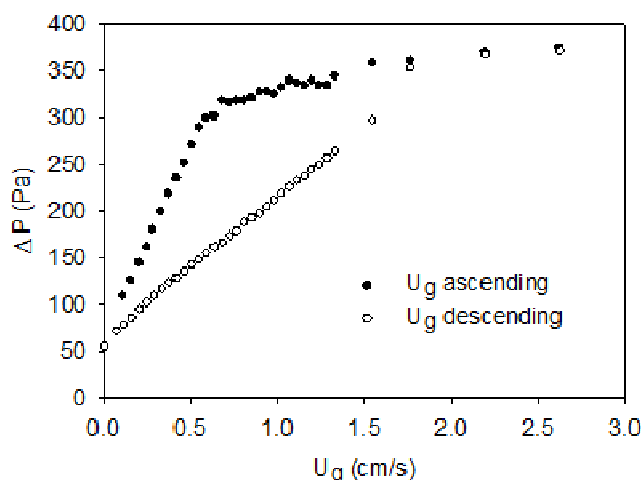


Figure 8-8 : Pressure drop vs. gas velocity of 1 g of Cu60-CoPr

In U_g ascending velocity, ΔP increases linearly to reach a plateau at about 350 Pa. We have reported both U_{mf} found in U_g ascending mode and U_g descending run, since we have observed a difference between these two values. Values of U_{mf}^a and U_{mf}^d are reported in Table 8-3, together with the other physical characteristics.

More than half of the particles prepared by coprecipitation were impossible to fluidize (indicated as n.f. in Table 8-3). Large slugs were observed that filled the entire cross-section of the reactor and the pressure drop was very unsteady. On the contrary, all particles prepared by IWI were easily fluidized. Based on the measured values of d_p and ρ_p , the particles belong to the Geldart group B powder classification.... However we noticed that the minimum bubbling velocity (U_{mb}) was higher than U_{mf} . These observations have already been reported in micro fluidized bed as explained by Liu and al..

Whereas no agglomeration was observed in micro fluidized bed experiments, Cu-based particles formed weak agglomerates in the TGA, during the TPR tests. Fluidization in the micro fluidized bed reactor was a critical aspect to select particles suitable for CLWS. The process will most likely be developed in a circulating fluidized bed (Figure 8-1). The IWI powders fluidized very well and consequently are the most likely candidates for commercialization or development at the pilot scale. All experiments were carried out at 20 ml/min STP, representing a superficial gas velocity in the reactor ranging from 2.5 to 3.8 cm/s, depending on the reaction temperature.

The following powders were tested for water splitting activity:

- Fe-based : Fe18-IWI and Fe62-CoPr
- Cu-based : Cu17-IWI and Cu60-CoPr
- mixed Fe-Cu : Fe16Cu15-IWI and Fe17Cu15-CoPr

8.4.4 Water splitting activity

Water decomposition was monitored through hydrogen production and is defined with respect to the following reaction: $\text{H}_2\text{O} + \text{Me} = \text{MeO} + \text{H}_2$

Prior to water exposure, the carrier was reduced with 10 vol% H_2 .

The carrier, in its reduced state, is exposed to a continuous water stream and conversion of the solid is derived through a mole balance on the produced hydrogen. A typical experiment is presented in Figure 8-9, where the reduced carrier Cu60-CoPr was exposed to water vapour.

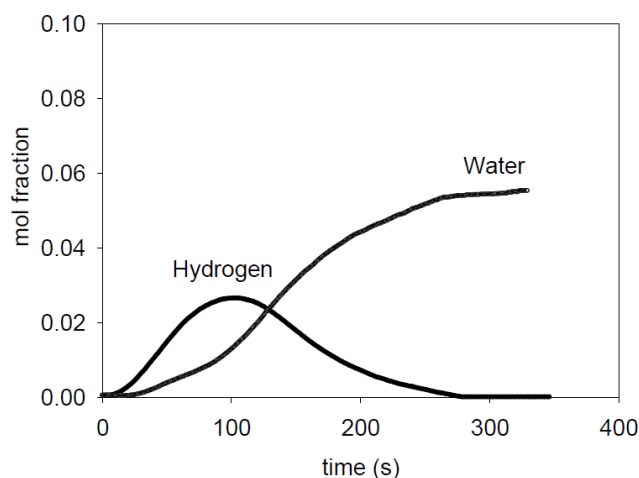


Figure 8-9 : Outlet gas composition when reduced Cu60CoPr is exposed to vapour steam (5.5% diluted in Ar)

The curves were essentially identical for each tested oxygen carriers. The feed gas changes from pure argon to a mixture of 5.5 vol% steam in argon at a rate of 20 ml/min STP. As shown in Figure 8-9, the hydrogen concentration increases immediately and then decreases steadily until it reaches zero after 280 s. The water signal is shown as an indication but was not used in the analysis, since it was distorted due to retention in the MS capillary.

By calculating the cumulative quantity of hydrogen produced, the conversion of the solid can be expressed as:

$$X(t) = \frac{n_{O \text{ reacted}}}{n_{O \text{ available}}} = \frac{\int_0^t n_{H_2}(t) \cdot dt}{n_{\text{reactive oxygen}}}$$

We used two definitions of conversion: the relative solid conversion and the absolute solid conversion, noted as solid conversion. The difference between the two definitions is the amount of reactive oxygen designated as $n_{\text{reactive oxygen}}$ in the equation above. For the absolute solid conversion, the amount of transferable oxygen (reactive oxygen) was determined by TPR (i.e. total transferable oxygen experimentally measured in TGA tests).

$$\text{Consequently: } n_{\text{reactive oxygen}} = \frac{m_O}{M_O} = \frac{m_{\text{carrier}} \cdot Ro}{M_O}$$

For the relative solid conversion, $n_{\text{reactive oxygen}}$ was determined based on the water splitting reaction (limited to sites available for this particular reaction).

$$n_{\text{reactive oxygen}} = \int_0^{t_f} n_{H_2}(t) \cdot dt, \text{ with } t_f \text{ the end of the reaction.}$$

The absolute solid conversion is useful to compare the different oxygen carriers in terms of oxygen carrying capacity. The relative solid conversion was used to compare different experiments carried out on the same powder.

$$n_{H_2}(t) = y_{H_2}(t) \cdot v_0 \left(1 + \varepsilon X(t)\right) \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0}$$

Gases are sampled at the reactor's exhaust and flow rates are expressed with respect to standard conditions of temperature and pressure. Moreover, the reaction does not increase the total mole number ($A + B = C + D$). Thus, the equation above can be expressed as: $n_{H_2}(t) = y_{H_2}(t) \cdot v_0$

The MS gives the molar fraction of H_2 (y_{H_2}) in the gas stream and v_0 is imposed by the mass flow controllers. Figure 8-10 illustrates the reactivity of copper and iron based reduced oxygen carriers prepared either by coprecipitation or incipient wetness impregnation, regarding water decomposition. The reactivity of the particles prepared by impregnation is always superior to

those prepared by coprecipitation. Both Cu-based O-carriers show a limitation in the conversion at about 3 % even at high temperature, which is consistent with the observation of Son et al. [71]. Iron based O-carriers present higher conversion with a maximum absolute conversion of 27 % in the case of Fe62-CoPr.

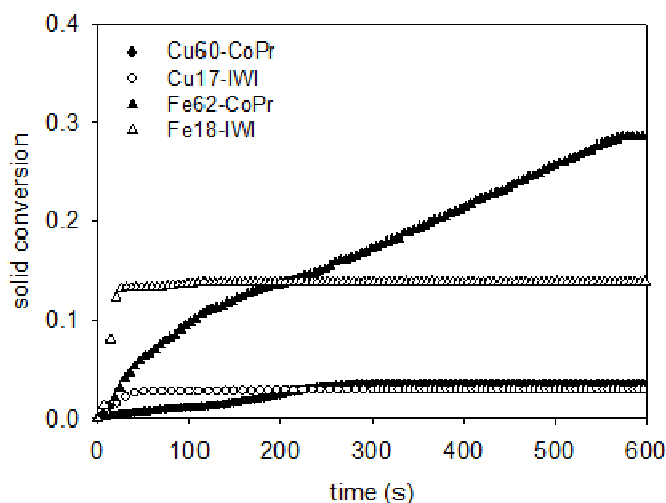


Figure 8-10 : Oxidation activity of copper and iron based carrier prepared by coprecipitation or incipient wetness impregnation toward water decomposition at around 800 °C.

Figure 8-11 shows water splitting activity of the mixed Cu-Fe oxygen carriers at about 500 °C. To reach maximum conversion, the carrier prepared by coprecipitation takes about 1000 s whereas the one prepared by impregnation takes about 200 s. Both Figures 8-10 and 8-11 show similar behaviour for the carriers prepared by IWI and those prepared by CoPr, regardless of the constitutive metal.

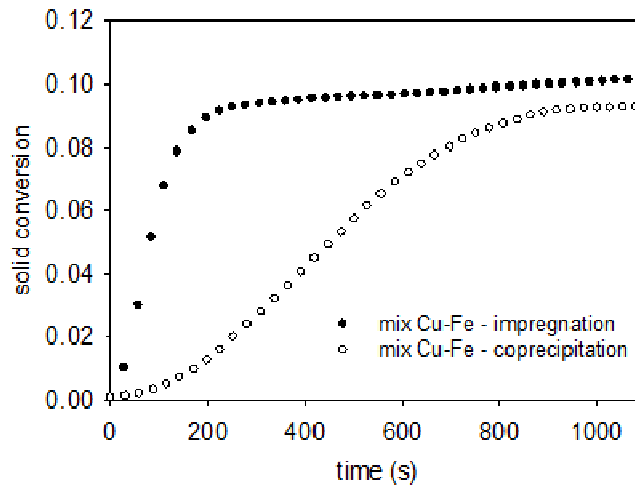


Figure 8-11 : Oxidation activity of the mixed copper and iron based carrier prepared by coprecipitation or incipient wetness impregnation toward water decomposition at 533°C (impregnation) and 547 °C (coprecipitation).

8.5 Kinetic modeling

8.5.1 Mass transfer limitations

The idea behind the chemical looping concept was to introduce a solid into a gas-gas process, to be able to separate CO₂ from other gases. Consequently, the oxygen carrier becomes a reactant as its oxidation state changes when the reaction progresses with time.

To assess external transport limitations, we calculated the Sherwood number with the Frössling's correlation [31] to evaluate molar flux $W_{A,r}$:

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

$$k_c = \frac{D_{AB}}{d_p} Sh$$

For diluted concentration, the flux is given by

$$W_{A,r} = k_c \Delta C = k_c (C_{A,g} - C_{A,s})$$

External mass transfer is negligible when: $W_{A,r} \ll |r'_A|$

Sh, Sc and Re are respectively the Sherwood number, the Schmidt number and the Reynolds number. r''_A is the reaction rate ($\text{mol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), k_C is defined as the external mass transfer coefficient (m/s), $C_{A,g}$ is the concentration of A in the gas phase, $C_{A,s}$ is the surface concentration of A (mol/L) and D_{AB} is the molecular diffusivity (cm^2/s). The worst case scenario occurs in a stagnant gas condition i.e. $U_g = 0$. In this case $Re = 0$ and $Sh = 2$. Table 8-4 summarizes the main parameters used to assess mass transfer limitations in the case of water splitting over the mixed carrier prepared by impregnation.

Table 8-4 : Parameters used to assess mass transfer limitations

	Value
D_{AB}	$0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ (typical value for gas-solid)
$C_{A,g}$	$2.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (5.5% H_2O in the gas phase)
$C_{A,s}$	0
$-r''_A$	$-r'_A = 3 \times 10^{-6} \text{ mol/g}\cdot\text{s}$ (higher rate observed) $-r''_A = r'_A/S \text{ (BET)} = 3 \times 10^{-6} / 123 = 2.5 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\cdot\text{s}$
d_p	$143 \text{ }\mu\text{m}$
ρ_p	2.870 g/ml

The calculated value of $W_{A,r}$ is $0.3 \text{ mol/m}^2\cdot\text{s}$ which is much greater than the observed reaction rate. Consequently, external mass transfer limitation is negligible.

The Weisz-Prater criterion (C_{WP}) was used to assess the internal diffusion:

$$C_{WP} = \frac{-r'_A \cdot \rho_p \cdot (d_p / 2)^2}{D_{eff} \cdot C_A}$$

The effective diffusivity is rather used than D_{AB} in the Weisz-Prater criterion. It is based on the solid porosity φ , the constriction factor σ_C and tortuosity $\bar{\tau}$:

$$D_{eff} = \frac{D_{AB} \cdot \varphi \cdot \sigma_C}{\bar{\tau}}$$

Typical values are:

$$\varphi = 0.4, \sigma_C = 0.8 \text{ and } \bar{\tau} = 3 \text{ giving : } D_{eff} = 0.11 \times D_{AB}$$

C_A is taken as the gas concentration in the gas phase.

$$C_{WP} = \frac{-r'_A \cdot \rho_p \cdot (d_p / 2)^2}{D_{eff} \cdot C_A} \ll 1$$

Since the C_{WP} is much less than 1, intraparticle diffusion is considered negligible.

8.5.2 Transient gas-solid kinetics

The conversion of either the solid or the gas is a useful tool to access the gas-solid kinetics. Generally, the transient reaction rate of gas-solid reactions is function of the temperature, the conversion X and the concentrations of the gaseous species [32]. It is formulated as:

$$\frac{dX}{dt} = k \cdot f(X) \cdot f(P_{H_2}, P_{H_2O})$$

X represents the solid conversion, P is the partial pressure of the gases, t is the time of reaction and k is the kinetic constant. Tests were carried out at same steam concentration and flow rates, consequently the reaction rate can be expressed as:

$$\frac{dX}{dt} = k \cdot f(X)$$

$$k = a \cdot \exp\left[\frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T}\right)\right]$$

The rate constant obeys to the Arrhenius law, i.e.

Hancock and Sharp have developed a graphical method to determine a possible mechanism [33].

The experimental data can be represented by the following relationship:

$$\ln(-\ln(1-X)) = \ln(B) + m \ln(t)$$

The slope of $\ln(-\ln(1-X))$ vs. $\ln(t)$ (i.e. m) can be used to determine the reaction mechanism. Generally when $m < 1$, the mechanism is diffusion-controlled; when m is close to 1, the mechanism approaches a phase-boundary-controlled and when m is close to 2 the mechanism is well represented by a nucleation model. Table 5 summarizes the main kinetic models as well as their algebraic expressions.

8.5.3 Parameters estimation

Our analytical system has a sampling frequency of about 2 Hz, which produces about 1200 data points for a 10 min experiment. Other kinetic studies for CLWS were based on TGA studies producing less experimental points. The whole set of experimental data is compared to simulated data derived from a kinetic model (see Table 8-5), with a non linear regression method.

Table 8-5 : mechanisms in gas-solid reaction and the algebraic expressions

Models	Differential form	Integrated form
	$f(X) = 1/k \, dX/dt$	$g(X) = kt$
Power law (P2)	$2X^{1/2}$	$X^{1/2}$
Power law (P3)	$3X^{2/3}$	$X^{1/3}$
Power law (P4)	$4X^{3/4}$	$X^{1/4}$
Avrami-Erofeyev (A2)	$2(1-X)[- \ln(1-X)]^{1/2}$	$[- \ln(1-X)]^{1/2}$
Avrami-Erofeyev (A3)	$3(1-X)[- \ln(1-X)]^{2/3}$	$[- \ln(1-X)]^{1/3}$
Avrami-Erofeyev (A4)	$4(1-X)[- \ln(1-X)]^{3/4}$	$[- \ln(1-X)]^{1/4}$
Prout-Tompkins (B1)	$X(1-X)$	$\ln[X/(1-X)]$
2D contracting (R2)	$2(1-X)^{1/2}$	$1 - (1-X)^{1/2}$
3D contracting (R3)	$3(1-X)^{2/3}$	$1 - (1-X)^{1/3}$
1-D diffusion (D1)	$1/(2X)$	X^2
2-D diffusion (D2)	$-[1/\ln(1-X)]$	$((1-X)\ln(1-X)) + X$
3-D diffusion-Jander (D3)	$[3(1-X)^{2/3}]/[2(1-(1-X)^{1/3})]$	$(1-(1-X)^{1/3})^2$
Ginstling-Braunshtein (D4)	$3/[2((1-X)^{-1/3} - 1)]$	$1 - (2/3)X - (1-X)^{2/3}$
0 Order (F0/R1)	1	X
1 Order (F1)	$(1-X)$	$-\ln(1-X)$
2 Order (F2)	$(1-X)^2$	$[1/(1-X)] - 1$
3 Order (F3)	$(1-X)^3$	$(1/2)[(1-X)^{-2} - 1]$

The Maquardt-Levenberg algorithm was used [34]. It calculates a target function f and compares the obtained values with the experimental data by changing the rate constant k . The best fit is obtained by minimizing the sum of the squares of the errors defined as:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - f_i)^2$$

with y_i being the experimental value and f_i the calculated value. Kinetics experiments were conducted on Fe16Cu15-IWI and Fe15Cu17-CoPr. Figures 8-12 and 8-13 show the Hancock and Sharp plots for the water splitting reaction on the mixed oxygen carriers prepared by coprecipitation and impregnation. For the powder prepared by coprecipitation, the values of m are close to 1.7.

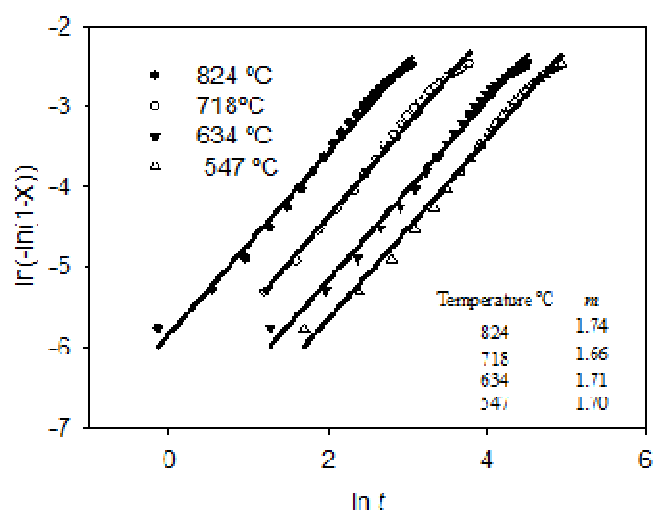


Figure 8-12 : Plots of the Hancock and Sharp method for the water decomposition over the mixed Cu-Fe oxygen carrier prepared by coprecipitation ($R^2 > 0.98$)

Values of m for the powder prepared by incipient wetness impregnation are reported in Figure 8-13. They are close to 1, indicating a shrinking core type mechanism (R3).

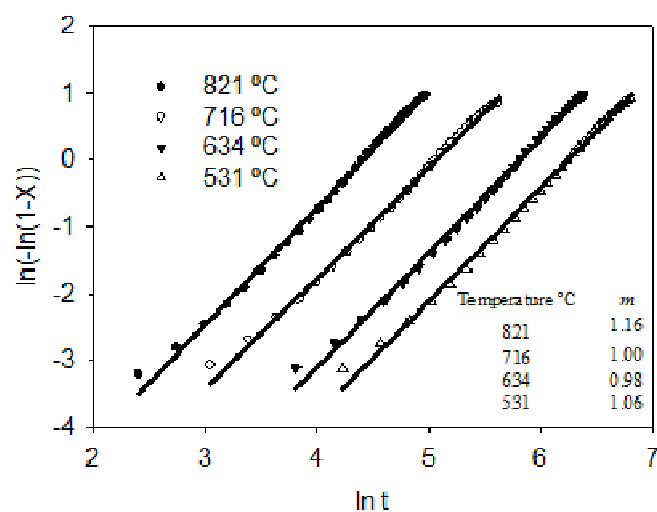


Figure 8-13 : Plots of the Hancock and Sharp method for the water decomposition over the mixed Cu-Fe oxygen carrier prepared by impregnation ($R^2 > 0.98$)

Figure 8-14 presents the curves of the relative solid conversion vs. time, together with the values predicted by the nucleation model A2 (Avrami type), suggested by the Hancock and Sharp plot. Good agreement between experimental transient data and the model is evident for the entire

temperature range. After an initial period where the conversion increases slowly, the conversion rate accelerates and then decelerates producing a sigmoidal curve, characteristic of the Avrami-Erofeyev model for nuclei growth.

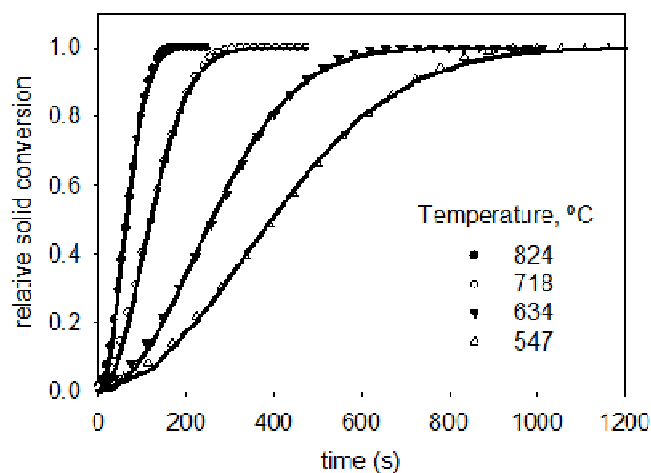


Figure 8-14 : Comparison between the experimental curves $X=f(t)$ and the A2 model (nucleation model) for the oxidation of the mixed Fe-Cu O-carrier prepared by coprecipitation

Table 8-6 lists the values of the reaction rates constant determined by fitting the experimental data with the nucleation model suggested by the Hancock and Sharp plots. The Avrami model (A2) was selected as the most representative.

Table 8-6 : Values of the reaction rate constants for the mixed Fe-Cu O-carrier prepared by coprecipitation – Avrami model A2

Temperature °C	$k \times 10^4$	SSE	R^2
824	131 ± 3	0.032	0.999
718	70 ± 2	0.043	0.998
634	32 ± 3	0.036	0.998
547	21 ± 2	0.037	0.998

Figure 8-15 presents the curves of the relative solid conversion vs. time, together with the values predicted by the nucleation model A2. The A2 model poorly characterizes the initial period. As suggested by the Hancock-Sharp coefficients, a phase-boundary controlled model represents better the experimental data as shown in Figure 8-14.

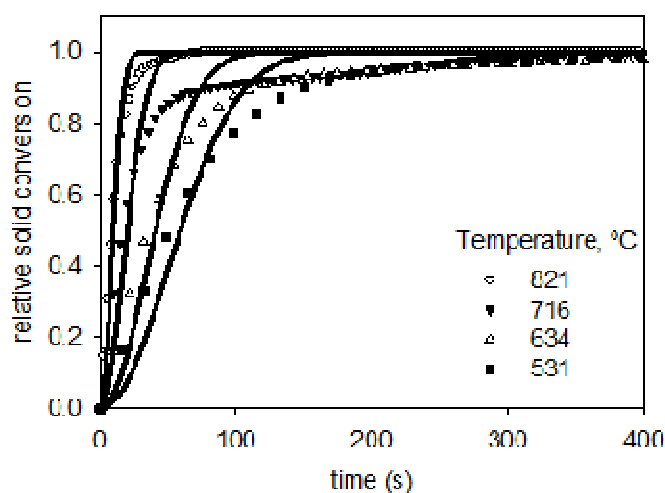


Figure 8-15 : Comparison between the experimental curves $X=f(t)$ and the A2 model (nucleation) for the oxidation of the mixed Fe-Cu O-carrier prepared by incipient wetness impregnation

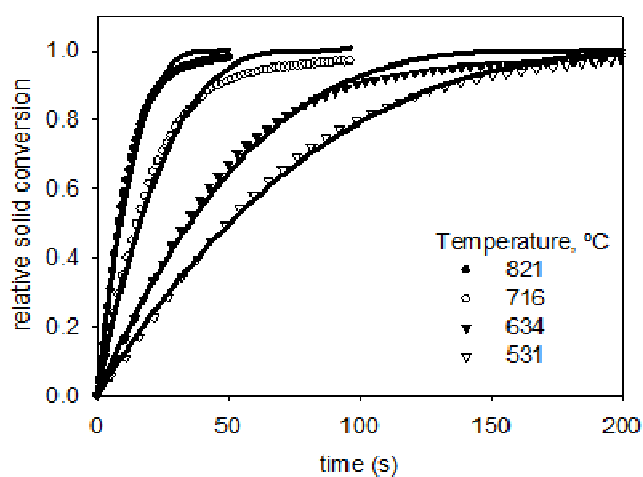


Figure 8-16 : Comparison between the experimental curves $X=f(t)$ and the R3 model (phase boundary-controlled) for the oxidation of the mixed Fe-Cu O-carrier prepared by incipient wetness impregnation

Table 8-7 summarizes the values of the reaction rates constants determined by fitting the experimental data with the nucleation model (A2) and with the phase-boundary controlled model (R3). Standard errors are indicated with a 95% confidence interval. R^2 values calculated through an A2 model and the R3 model indicate that the shrinking core model (R3) is a better representation of the data.

The Arrhenius equation is often used to estimate the activation energy:

$$k = a \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$$

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln a$$

Table 8-7 : Values of the reaction rate constants for the mixed Fe-Cu O-carrier prepared by impregnation – comparison of the nucleation model A2 and the shrinking core model R3

Temperature °C	$k \times 10^4$ A2	SSE	R ²	$k \times 10^4$ R3	SSE	R ²
821	854 ± 7	0.26	0.964	232 ± 3	0.030	0.992
716	417 ± 10	1.12	0.829	127 ± 2	0.062	0.984
634	204 ± 5	0.50	0.912	58 ± 1	0.042	0.992
531	141 ± 3	0.31	0.941	41 ± 1	0.009	0.997

The plots of $\ln(k)$ vs. $1000/T$ are presented in Figures 8-17 and 8-18 for the two mixed Cu-Fe carriers. The slope of the linear regression was used to estimate the activation energy Ea , related to the water splitting reaction. Standard errors are indicated with a 95% confidence interval.

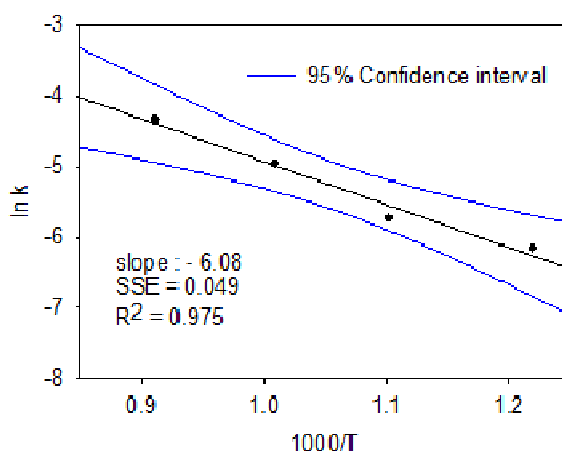


Figure 8-17 : Arrhenius plot for the oxidation by water of the mixed Fe-Cu carrier prepared by coprecipitation

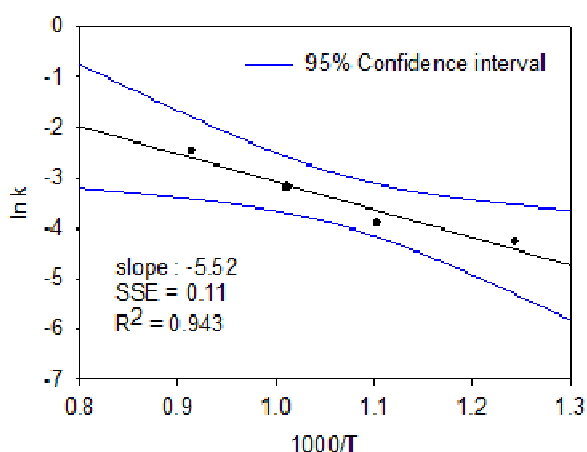


Figure 8-18 : Arrhenius plots for the oxidation by water of the mixed Fe-Cu carrier prepared by incipient wetness impregnation for the A2 model

The energy of activation found for the mixed carrier prepared by coprecipitation is 51 ± 5 kJ/mol. This value is close to the activation energy determined for the mixed powder prepared by incipient wetness impregnation 46 ± 4 kJ/mol.

Mixed oxygen carriers were active to split water producing a stream of diluted hydrogen. However, the rates of oxidation were very slow, regardless the method of preparation. The best absolute conversion was 27 % in the case of Fe62-CoPr. In the case of mixed Fe-Cu carriers tested, the absolute conversion was smaller (9% and 11% respectively for the IWI and the CoPr carriers) corresponding to 0.2 to 0.4 mmol (5 - 10 ml STP) of H_2 produced per gram of oxygen carrier.

The results show that for the coprecipitation, the Avrami model represents very well the experimental curves. The carrier prepared by impregnation reacted quickly and adopt a shrinking core type mechanism. The nature itself of the carrier can explain the difference observed. Indeed, whereas the metals are well distributed in the coprecipitated solid, they are located on the surface of the support in the case of the IWI carriers. An Avrami type model thus represents better a homogenous solid prepared by coprecipitation for instance. This type of model is also widely used for minerals and in metallurgy. The nucleation model is based on the fact that a nuclei can appear anywhere within the solid with the same probability.

The larger the activation energy, the more the reaction rate is sensitive to temperature. The activation energies found for the mixed carrier are low and are on the same order of magnitude.

They are also comparable to what was found by Go and Son. Table 8-8 summarizes the results obtained by several authors regarding O-carriers oxidation.

Tableau 8-8 : Previous studies regarding oxygen carrier oxidation.

Author [ref]	Metal oxide	oxidant	mechanism	Ea (kJ/mol)	Temperature range (K)	Conversion range X
Go [23]	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	D3	77.9	773 - 1173K	0 - 0.3
	MnFe ₂ O ₄ (Iwakiite)		D3	57.4		
	MnFe ₂ O ₄ (Jacobsite)		D3	109.7		
	ZnFeO ₄		D3	102.3		
Ryu [19]	Ni/Bentonite	O ₂	D3	31	1123 - 1273	0 – 0.3
Ishida [35]	NiO/YSZ	O ₂	D3 like	17-56	1073 - 1273	0 – 1
Zafar [25]	NiO/MgAl ₂ O ₄	O ₂	R3	40	1073 – 1273	0 – 1
Garcia-Labiano [26]	CuO/Al ₂ O ₃	O ₂	R2	15	773 – 1073	0 – 1
Son [11]	CuO	H ₂ O	R3	55.8	573-723	0 – 0.05
Jing [36]	CaSO ₄	O ₂	D3 and R3	Non indicated	1173 - 1373	0 – 1
Abad [37]	Ilménite considered as FeTiO ₃ (Fe ₂ O ₃ /FeO)	O ₂	R3	25.5	1073 - 1223	0 – 1

Oxidation with air is faster and has been studied in chemical looping combustion for carrier regeneration through the same mechanisms. Some bi-metallic system have been studied and reported in the literature. Go et al. [23] studied the influence of adding Mn and Zn to hematite. Not only the crystalline phase has a significant influence on the results, but the carrier (i.e. support) has also a significant role. The size of the crystals, step vs. terrace sites and metal dispersion are also important for gas-solid reactions. Further studies should investigate the influence of these parameters on the kinetics (and the overall performance) of O-carriers.

Chemical looping water splitting is in its early stage of development, but is a promising process for H₂ production with inherent CO₂ capture. The flexibility of the reductive fuel has to be demonstrated, but the potential is enormous since virtually any kind of hydrocarbon can be used.

8.6 Conclusion

Hydrogen was produced from water through chemical looping water splitting in a micro fluidized bed reactor. Copper, iron and mixed copper-iron particles were prepared by impregnation and coprecipitation. The reactivity of the powders was investigated in a 7 mm ID quartz tube where 1 g of carrier was fluidized and reacted with alternating reduction (H_2 10 vol%) and oxidation (H_2O 5.5 vol%). Some particles prepared by coprecipitation were too small and consequently impossible to fluidize, whereas all particles prepared via impregnation were easily fluidisable. The carriers prepared by impregnation exhibit better reactivity than those prepared by coprecipitation.

Kinetic parameters were evaluated for two mixed Cu-Fe powders, one prepared by impregnation and the other one by coprecipitation. The activation energy for water oxidation of the carrier prepared by impregnation is 46 ± 4 kJ/mol. Oxidation of the mixed Fe-Cu carrier prepared by coprecipitation is well represented by a nuclei growth model with random nucleation. The activation energy for oxidation of this carrier is 51 ± 5 kJ/mol.

8.7 Nomenclature

a	Pre-exponential factor
C	Concentration (mol.L^{-1})
CG	Coal gasification
CLWS	Chemical looping water splitting
CoPr	Coprecipitation
C_{WP}	Weisz-Prater criterion
d_p	Particle diameter (μm)
D_{AB}	molecular diffusivity (cm^2/s)
Ea	Activation Energy (kJ/mol)
H	Enthalpy (kJ/mol)
IWI	Incipient Wetness Impregnation

k	Kinetic rate constant (s^{-1})
L	Bed height (cm)
m	slope – Hancock and Sharp graphical method
P	relative pressure (Pa)
r	reaction rate
R	Ideal gas constant ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
Re	Reynolds number
R _O	Mass ratio of active oxygen
Sc	Schmidt number
Sh	Sherwood number
SMR	Steam methane reforming
t	Time (s)
T	Temperature
U _g	Superficial gas velocity (m/s)
U _{mf} ^a	Minimum fluidization velocity (m/s) determined by increasing U _g
U _{mf} ^d	Minimum fluidization velocity (m/s) determined by decreasing U _g
U _{mb}	Minimum bubbling velocity (m/s) visually determined by increasing U _g
W _{A,r}	Radial molar flux ($\text{mol/m}^2.\text{s}$)
X	Conversion
ρ_b	Bulk density (g/cm^3)
ρ_p	Particle density (g/cm^3)
ϕ	Solid porosity
σ_c	Constriction factor
$\bar{\tau}$	Tortuosity

8.8 Acknowledgments

The equipment for this study was financed through the Canadian Funds for Innovation. We would like to further acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

8.9 References

- [1] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, S. Peteves, Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3797-3810.
- [2] P. Capros, L. Mantzos, N. Tasios, A. De Vita, N. Kouvaritakis, *European Energy and Transport trends to 2030, 2009 update*, Directorate General for Energy and Transport, 2009
- [3] G.J. Stiegel, M. Ramezan, Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future, *International Journal of Coal Geology*, 65 (2006) 173-190.
- [4] J. R. Lattner, M. P. Harold, Comparison of conventional and membrane reactor fuel processors for hydrocarbon-based PEM fuel cell systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) 393-417.
- [5] A. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen--a review, *Solar Energy*, 78 (2005) 603-615.
- [6] Weimer, A.W., C. Perkins, P. Lichty, D.M. King, H. Funke, T. Francis, and A. Lewandowski, "Critical Challenges in Developing Solar Thermochemical Water Splitting Cycles for Renewable Hydrogen," *Proceedings of the AIChE Annual Meeting*, San Francisco, CA, November 12–17, 2006.
- [7] A. Weidenkaff, P. Nüesch, A. Wokaun, A. Reller, Mechanistic studies of the water-splitting reaction for producing solar hydrogen, *Solid State Ionics*, 101-103 (1997) 915-922.
- [8] J. E. Funk, Thermochemical hydrogen production: past and present, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 185-190.
- [9] F.-X. Chiron, G.S. Patience, S. Rifflart, Hydrogen production through chemical looping using NiO/NiAl₂O₄ as oxygen carrier, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 6324-6330.

- [10] F.-X. Chiron, G.S. Patience, Steam carbon gasification of a nickel based oxygen carrier, *Fuel*, 90 (2011) 2461-2466.
- [11] S.R. Son, K.S. Go, S.D. Kim, Thermogravimetric Analysis of Copper Oxide for Chemical-Looping Hydrogen Generation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2008) 380-387.
- [12] P. Chiesa, G. Lozza, A. Malandrino, M. Romano, V. Piccolo, Three-reactors chemical looping process for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2233-2245.
- [13] K. Ehrensberger, A. Frei, P. Kuhn, H.R. Oswald, P. Hug, Comparative experimental investigations of the water-splitting reaction with iron oxide Fe_{1-y}O and iron manganese oxides $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{1-y}\text{O}$, *Solid State Ionics*, 78 (1995) 151-160.
- [14] G. Jin, H.-J. Ryu, S.-H. Jo, S.-Y. Lee, S. Son, S. Kim, Hydrogen production in fluidized bed by chemical-looping cycle, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24 (2007) 542-546.
- [15] N. Martina, R. Martin, S. Martin, S. Christian, P.-P. Robert, Kinetic investigations of the hydrogen production step of a thermochemical cycle using mixed iron oxides coated on ceramic substrates, *International Journal of Energy Research*, 34 (2009) 651-661.
- [16] J.-C. Ryu, D.-H. Lee, K.-S. Kang, C.-S. Park, J.-W. Kim, Y.-H. Kim, Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 (2008) 252-260.
- [17] Palumbo, R., Lede, J., Ricart, E., Steinfeld, A., Moeller, S., Weidenkaff, A., Fletcher, E.A., and Bielicki J., 1998, "The Production of Zn from ZnO in a High Temperature Solar Decomposition Process: Part I --The Scientific Framework for the Process," *Chemical Engineering Science*, 53, pp. 2503-2518.
- [18] Steinfeld, A., Sanders, S., and Palumbo, R., 1999, "Design Aspects of Solar Thermochemical Engineering: A Case Study of a 2-step Water-splitting Cycle Using the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ Redox System," *Solar Energy*, 65, pp. 45-53.
- [19] H.-J. Ryu, G.-T. Jin, Chemical-looping hydrogen generation system: Performance estimation and process selection, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24 (2007) 527-531.

- [20] K. Svoboda, A. Siewiorek, D. Baxter, J. Rogut, M. Pohorelý, Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by a nickel and cobalt-based chemical looping process at lower temperatures, *Energy Conversion and Management*, 49 (2008) 221-231.
- [21] Nakamura, Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures, *Solar Energy*, 19 (1977) 467-475.
- [22] P. Charvin, S.p. Abanades, G. Flamant, F. Lemort, Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production, *Energy*, 32 (2007) 1124-1133.
- [23] K.S. Go, S.R. Son, S.D. Kim, Reaction kinetics of reduction and oxidation of metal oxides for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5986-5995.
- [24] M. Inoue, N. Hasegawa, R. Uehara, N. Gokon, H. Kaneko, Y. Tamaura, Solar hydrogen generation with $\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ system, *Solar Energy*, 76 (2004) 309-315.
- [25] Q. Zafar, A. Abad, T. Mattisson, B. Gevert, Reaction Kinetics of Freeze-Granulated $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 610-618.
- [26] F. Garcia-Labiano, L.F. de Diego, J. Adanez, A. Abad, P. Gayan, Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 8168-8177.
- [27] C.R. Forero, P. Gayán, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, J. Adánez, Effect of gas composition in Chemical-Looping Combustion with copper-based oxygen carriers: Fate of sulphur, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4 (2010) 762-770.
- [28] E.A. Goldstein, R.E. Mitchell, Chemical kinetics of copper oxide reduction with carbon monoxide, *Proceedings of the Combustion Institute*, 33 (2010) 2803-2810.
- [29] Hoteit A., Chandel M., D. A., Nickel- and Copper-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion, *Chemical Engineering & Technology*, 32 (2009) 443-449.
- [30] M.F. Bleeker, H.J. Veringa, S.R.A. Kersten, Deactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen, *Applied Catalysis A: General*, 357 (2009) 5-17.
- [31] Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., 2008.

- [32] O.J. Wimmers, P. Arnoldy, J.A. Moulijn, Determination of the reduction mechanism by temperature-programmed reduction: application to small iron oxide (Fe_2O_3) particles, *The Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986) 1331-1337.
- [33] J.D. Hancock, J.H. Sharp, Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and BaCO_3 , *Journal of the American Ceramic Society*, 55 (1972) 74-77.
- [34] D.W. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11 (1963) 11.
- [35] M. Ishida, M. Yamamoto, T. Ohba, Experimental results of chemical-looping combustion with $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ particle circulation at 1200 °C, *Energy Conversion and Management*, 43 (2002) 1469-1478.
- [36] C. Jing, Cui, Thermodynamic and Kinetic Analysis of Ca-Based Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8 (2010) 1-29.
- [37] A. Abad, J. Adánez, A. Cuadrat, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 689-702.

CHAPITRE 9 DISCUSSION GÉNÉRALE

La science est peut-être la seule activité humaine dans laquelle les erreurs sont systématiquement critiquées et, avec le temps, corrigées.

Karl Popper (1902 – 1994)
Philosophe austro-anglais

9.1 Analyse des principaux résultats et avancées

Le travail réalisé au cours de ce doctorat s'est focalisé sur la production d'hydrogène via la technologie, encore naissante, de la boucle chimique. Particulièrement, deux thèmes principaux ont été étudiés et se différencient de part la nature du réactif :

- Réaction transitoire entre le méthane et l'oxyde de nickel – application au *Chemical Looping Reforming*
- Réaction transitoire entre l'eau et l'oxyde de fer et/ou de cuivre pré-réduit – application au *Chemical looping water splitting*

9.1.1 Réaction transitoire entre le méthane et l'oxyde de nickel

Une partie du travail expérimental s'est concentré sur l'utilisation de nickel comme métal de base pour le transport d'oxygène. Le nickel réduit a la particularité de catalyser nombre de réactions impliquant les hydrocarbures en général. Pour cette raison, il se distingue des autres porteurs métalliques et non métalliques. Le mécanisme réactionnel proposé doit donc tenir compte des réactions catalysées par le nickel.

L'oxyde de nickel présente des performances tout à fait uniques ce qui en fait un des candidats les plus sérieux pour une possible commercialisation. En outre, ce porteur est capable de convertir le méthane à près de 100 % et nous avons démontré que les produits de cette réaction dépendent du degré d'oxydation global du nickel. Une courte période d'inactivation a également été observée grâce notamment à notre système d'analyse des gaz à haute fréquence. Durant cette première phase du doctorat où le nickel était le porteur de choix, nous avons collaboré avec l'IFP

et Total qui ont continué à tester ce porteur à plus grande échelle dans leurs réacteurs à lits fluidisés circulants [39, 128].

L'étude cinétique réalisée sur $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ est nécessaire pour la poursuite du développement du procédé. La modélisation des réactions en parallèle et en régime transitoire reflète les observations expérimentales. La formation d'hydrogène est au centre du mécanisme réactionnel.

Le brevet reporté en annexe 1 s'appuie sur ces résultats pour proposer un procédé de fabrication d'hydrogène. Un des exemples développé recommande la conduite du procédé dans des réacteurs opérés en mode cuvée. Le porteur d'oxygène est alors également catalyseur et porteur d'énergie, et le suivi de la température du lit servira à conduire les diverses phases.

Le porteur à base de nickel que nous avons testé est un des meilleurs candidats en tant que porteur d'oxygène vis-à-vis de sa réactivité, ses performances mécaniques, sa longévité au cours de l'enchaînement de cycles redox et sa capacité massique à transporter de l'oxygène.

La réaction entre le méthane et le nickel fait intervenir divers intermédiaires qui interagissent suivant divers mécanismes. Le modèle transitoire basé sur 8 réactions en parallèle, s'appuie sur des données expérimentales. Nous nous sommes basés sur des travaux existant dans le domaine du *reforming*, tout en adaptant les conditions à la boucle chimique. En outre, les paramètres cinétiques des réactions catalytiques faisant intervenir le porteur réduit peuvent fortement dévier des résultats obtenus sur des catalyseurs. Ceci constitue d'ailleurs une limitation majeure : le porteur d'oxygène est un très mauvais catalyseur.

9.1.2 Réaction transitoire entre l'eau et l'oxyde de fer et/ou de cuivre pré-réduit

Produire de l'hydrogène à partir d'eau (source non fossile) en utilisant la boucle chimique est devenu un nouveau challenge au fur et à mesure des expériences réalisées sur le nickel. En effet, l'eau exposée à du nickel réduit produit de l'hydrogène. Cette réaction s'est avérée mineure mais a ouvert de nouvelles possibilités. L'entreprise Air Liquide s'est montrée intéressée par notre projet et nous a encouragés à entreprendre des recherches sur la production de H_2 à partir d'eau en boucle chimique. Nous avons voulu nous servir des résultats obtenus et de notre expérience pour investiguer ce qui n'était alors qu'un concept. Le montage expérimental déjà développé était tout indiqué pour l'étude des réactions gaz-solides, et il nous a fallu trouver les bons matériaux

capables de cliver la molécule d'eau pour produire de l'hydrogène. Moins de cinq articles avaient été publiés à ce sujet ; et encore moins présentaient des résultats expérimentaux (uniquement sur quelques centaines de mg de solide en ATG). Nous avons développé nos propres porteurs d'oxygène et avons choisi de porter notre attention sur un mélange de fer et de cuivre supporté sur alumine. Les résultats obtenus ont prouvé que ce qui n'était alors qu'un concept, pouvait aboutir à un procédé réel de production d'hydrogène. Nous avons en outre conduit des essais préliminaires afin de tester l'efficacité des porteurs et ensuite déterminer les cinétiques de réaction sur les porteurs actifs.

9.1.3 Aspect expérimental

Une attention particulière a été apportée au montage expérimental développé et utilisé lors de ce doctorat. Au-delà du procédé de boucle chimique, nous voulions nous doter d'un montage capable de pouvoir à la fois rester à l'échelle de microréacteur et représenter des conditions réelles d'opération. Comme nous l'avons largement expliqué dans cette thèse, la plupart des travaux sur les réactions gaz-solide est réalisée dans des balances thermogravimétriques, et sont donc éloignées des conditions réelles d'opération où le contact gaz solide est important (surtout dans le cas de lits fluidisés).

9.2 Positionnement du travail réalisé vis-à-vis de la littérature

La section discussion est souvent l'occasion de comparer le travail effectué avec les travaux d'autres groupes de recherche travaillant conjointement ou parallèlement sur des thèmes de recherche similaires aux nôtres. Le travail réalisé lors de ce doctorat a produit trois articles et un brevet, mais a aussi donné lieu à plusieurs présentations orales lors de conférences internationalement reconnues (les résumés des conférences sont rapportés en annexes 7, 8 et 9). Nous nous sommes détachés des analyses en ATG et des essais en régimes permanents sur des installations beaucoup plus imposantes. Cette position nous a permis d'apporter des résultats en régime transitoire, notamment publiés dans le premier article (suivi du changement du degré d'oxydation). Le nickel est très employé comme porteur et a été le centre de l'attention du groupe suédois dirigé par le professeur Lyngfelt [43, 65, 67, 68, 103-105, 107, 139, 152, 173-175]. Cependant, chaque méthode de préparation, chaque type de support, de chargement en nickel et de taille de particules semble avoir des effets notables sur les performances du porteur,

notamment en réduction. Nos études viennent alors compléter les connaissances de ce porteur d'oxygène destiné à être utilisé industriellement.

La production d'hydrogène faisant intervenir la boucle chimique devient de plus en plus populaire comme en témoigne la figure 8-1, représentant le nombre d'articles publiés sur la production de H_2 en boucle chimique.

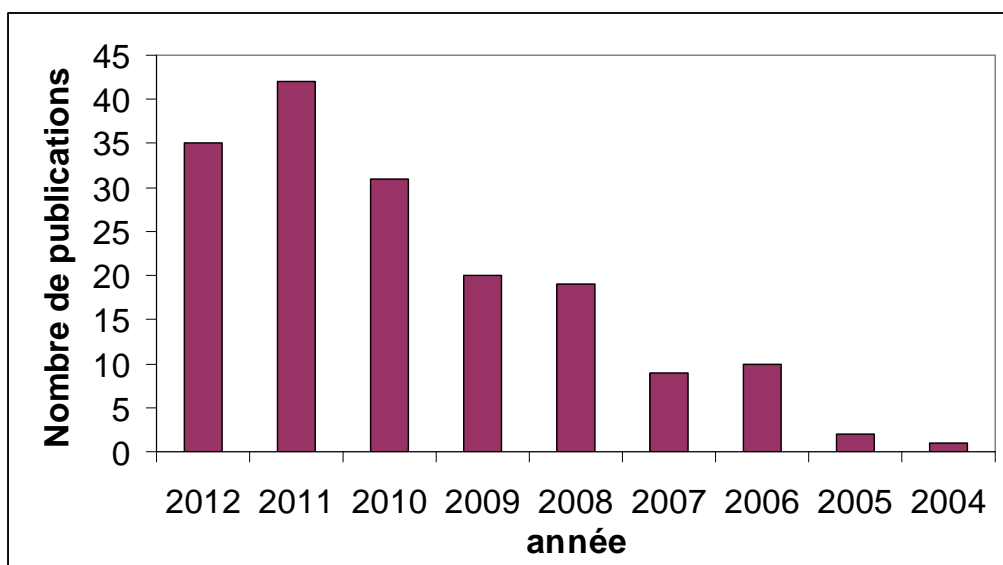


Figure 9-1 : Nombre de publications par année ayant comme mot clé *Hydrogen production Chemical Looping* depuis 2003, référencées dans les bases de données Inspec, Compendex et Referex (source Chemical Engineering Village en date du 3 Octobre 2012 [31])

L'essentiel de ces articles se concentre sur le reformage du méthane, mais une part croissante se focalise sur l'hydrogène produit à partir d'eau. Les auteurs concentrent leurs efforts sur le développement de porteurs plus sélectifs envers l'hydrogène, et ceci produit des articles très expérimentaux et descriptifs. Peu de travaux se focalisent sur les cinétiques de réaction, encore moins en oxydation.

Nous nous sommes appuyés sur des modèles et théories bien établis pour fournir des approches simples et usuelles afin de déterminer les paramètres cinétiques essentiels à l'industrialisation du procédé. Ces méthodes sont classiquement utilisées en métallurgie, mais sont peu répandues dans le domaine de la boucle chimique.

Le travail réalisé s'inscrit dans la continuité des études réalisées dans le domaine de la boucle chimique tout en apportant un point de vue nouveau au niveau de l'échelle des essais. Nous avons constamment fourni un effort d'innovation tourné vers des problématiques industrielles.

9.3 Difficultés rencontrées et limitations

Newton disait en substance, que toute nouvelle chose était difficile à cause de l'inertie initiale. Cette maxime s'est encore vérifiée, surtout au niveau de la mise au point du montage expérimental (calibrations / réparations).

Au-delà de l'aspect expérimental, une autre limitation de l'étude vient du fait que le concept de boucle chimique en tant que tel n'est pas encore commercial et qu'il repose sur un tout autre challenge. En effet, tous les efforts que nous, ainsi que les autres groupes de recherche dans le monde, avons entrepris ne verront une application que si le stockage de CO₂ vient à maturité. Comme mentionnés dans la revue de littérature, des projets à grande échelle voient le jour, mais il faudra généraliser la technique d'enfouissement pour permettre à la boucle chimique de prendre son essor. La boucle chimique est surtout axée sur la production d'énergie, mais d'autres applications comme la production d'hydrogène ou de gaz de synthèse viennent enrichir les possibilités de cette technologie. Cependant, l'engouement vers ces autres applications reste modéré.

9.4 Implication des résultats sur des problématiques technico-économiques et environnementales

Des unités pilotes de plus en plus importantes voient le jour et il est prévisible que les essais sur la production d'hydrogène à partir d'eau ne vont pas tarder. Si le reformage en boucle chimique n'apporte pas la solution ultime au problème de l'épuisement de ressources fossiles, il a au moins le mérite de capturer la totalité du carbone. Nous considérons le *water splitting* comme étant une solution prometteuse. Si un gaz réducteur est toujours nécessaire dans le procédé, celui-ci pourra provenir de biogaz ou de bio-SNG. La production d'hydrogène par clivage de l'eau en boucle chimique sera alors un procédé propre et totalement indépendant de ressources fossiles.

Le développement de la boucle chimique, notamment appliquée à la production d'hydrogène, s'appuie sur la volonté de réduire les émissions de CO₂. D'un point de vue économique, les

gouvernements mettent en place des taxes carbone, aussi appelées contributions climat-énergie, visant à renchérir les prix de l'énergie issue des ressources fossiles. Les entreprises qui émettent du CO₂ visent donc à contourner cette problématique en s'inscrivant à des associations comme l'IETA (*International Emission Trading Association*), qui vend et achète des crédits carbone. Les entreprises productrices d'hydrogène se penchent sur ces solutions et voient l'arrivée de la boucle chimique d'un bon œil. Il n'est plus à démontrer que l'hydrogène aura un rôle central dans la société de demain et qu'une production propre est désormais un impératif économique avant même d'être un impératif environnemental. Les besoins immédiats en hydrogène pour supporter le développement de technologies nouvelles (piles à combustible / combustion propre) sont importants et ce sont les principales compagnies pétrolières et/ou pétrochimiques qui en sont responsables. Fort est à parier que ce sont ces mêmes entreprises qui en auront la charge à moyen et à long terme. La production d'hydrogène en boucle chimique, qui en est à ses débuts, est à l'étude dans nombre de compagnies. La multiplicité des techniques pour obtenir de l'hydrogène est un réel encouragement pour la production de H₂ en boucle chimique. Les compagnies fournissent un réel effort pour financer des travaux de R&D et gageons que la boucle chimique aura un rôle de premier plan dans un futur proche.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

La science toute entière n'est rien de plus qu'un perfectionnement de la pensée ordinaire.

Albert Einstein (1879 – 1955)

Physicien allemand puis helvético-américain, prix Nobel de physique 1921

Ce doctorat s'est axé sur l'étude de la production d'hydrogène en utilisant la technologie de la boucle chimique. Initialement destinée à la production d'énergie, la combustion en boucle chimique peut être adaptée pour produire de l'hydrogène par combustion partielle de l'hydrocarbure (souvent du méthane, mais d'autres types de combustibles peuvent être employés) ou simplement à partir d'eau.

Nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur la réaction transitoire entre l'oxyde de nickel et le méthane. Au fur et à mesure de la consommation des atomes d'oxygène initialement présents sur le porteur, les produits de la réaction évoluent. Un porteur oxydé fournira, en réagissant avec le méthane, de l'eau et du CO_2 . Une fois le porteur suffisamment réduit, de l'hydrogène pourra alors être produit. Le nickel a la particularité parmi les autres métaux de base utilisés en boucle chimique, d'être un catalyseur très actif pour les réactions de reformage de méthane à la vapeur et de *water gas shift*. Nous avons alors imaginé un procédé de production d'hydrogène basé sur trois réacteurs et donc sur différents degrés d'oxydation du nickel. Ce procédé a donné lieu à l'écriture d'un brevet, conjointement avec l'entreprise Total. Un des problèmes que nous avons soulevé quant à l'utilisation du nickel, est qu'il se couvre de carbone au contact du méthane sec lorsque du nickel métallique est disponible. Une modélisation cinétique réalisée sur l'ensemble de la plage d'oxydation du nickel permet de rendre compte des observations expérimentales. On souligne en outre la forte dépendance avec la température de la formation de carbone à la surface du porteur. Les quatre réactions gaz-solides envisagées dans le mécanisme réactionnel sont quant à elle peut dépendantes de la température. Enfin, les deux réactions catalysées par le nickel métallique ont été étudiée sur un porteur complètement réduit afin d'inclure les paramètres cinétiques dans le modèle global.

C'est donc la présence de nickel métallique non inerte qui ajoute de la complexité à la réaction entre le méthane et le NiO. Au fur et à mesure que le porteur se réduit, le porteur devient catalyseur des réactions de *water gas shift* et de *steam reforming*. De plus, les sites de nickel réduits sont le siège des formations de carbone tel qu'observé en microscopie.

Un porteur chargé de carbone, en entrant dans le réacteur à air, produirait alors des oxydes de carbone, ce que l'on veut absolument éviter en boucle chimique. Les formations de carbone grandissent à partir de grains de nickel métallique, sans pour autant couvrir toute la surface du porteur. Certes, ces formations de carbone brûlent facilement dans l'air, mais ceci produirait des oxydes de carbone dans la sortie du réacteur à air. Nous avons alors développé une méthode permettant de laver ce porteur d'oxygène avec de l'eau. Ce lavage à la vapeur est d'autant plus bénéfique qu'il produit un mélange CO/H₂ valorisable.

C'est au cours de ces investigations que nous avons découvert que le nickel pouvait être ré-oxydé par l'eau et ainsi fournir de l'hydrogène de source non fossile. Une étude approfondie ainsi qu'une étude de faisabilité expérimentale ont été conduites afin d'identifier d'autres porteurs que le nickel, plus performant vis-à-vis de la production de H₂ à partir d'eau. Un mélange cuivre-fer semble tout à fait approprié pour plusieurs raisons, en plus d'être actif en *water splitting* :

- ces deux porteurs ont été largement étudiés en CBC classique, mais utilisés de façon séparée
- le cuivre a la particularité de réagir exothermiquement avec le méthane

Les paramètres cinétiques ont été déterminés pour deux porteurs mixtes Cu-Fe, préparés de deux façons différentes. Un modèle cinétique transitoire a été appliqué afin de représenter au mieux les données expérimentales. Le porteur préparé par coprecipitation était moins réactif que celui préparé par imprégnation à humidité naissante. Cela s'explique par la répartition et par la différence d'accessibilité des sites actifs. Les mécanismes trouvés par la méthode de Hancock et Sharp expliquent d'ailleurs cette différence (contraction géométrique pour la coprecipitation et germination pour l'imprégnation). La méthode d'Arrhenius a permis de déterminer les énergies d'activation pour ces deux porteurs (46 +/- 4 kJ/mol et 51 +/- 5 kJ/mol respectivement pour Cu-Fe préparé par imprégnation et Cu-Fe préparé par coprecipitation).

L'essentiel des expériences a été réalisé dans un micro-lit fluidisé couplé à un système d'analyse à haute fréquence. Ce montage nous a permis de suivre le comportement transitoire de réactions

gaz-solide. La fluidisation des particules ainsi que l'hydrodynamique du réacteur ont été caractérisées, notamment pour s'assurer du bon fonctionnement de l'installation.

L'usage du nickel comme matériau de base pour un porteur d'oxygène est discutable, mais c'est le porteur qui fourni les meilleures performances observées. Les désavantages liés à son utilisation ont été discutés. Il apparait cependant possible de changer les conditions opératoires afin de limiter les problèmes liés au nickel. Des recommandations pour de futures études sont listées ci-dessous :

- Contrôle du degré d'oxydation : un apport frais de porteur devrait maintenir un niveau d'oxydation global dans le lit assez élevé pour continuer à former de l'eau selon les réactions gaz-solides rs_2 et rs_3 . Il serait alors pertinent d'effectuer des essais expérimentaux pouvant apporter du solide frais. On peut notamment penser à un système CFB (Circulating Fluidized Bed), mais aussi à un apport de solide dans un système batch. Pratiquement, le temps de résidence du porteur conditionnera le degré d'oxydation du métal.
- Maitrise du dépôt de carbone et régénération du porteur : Il est connu que l'acidité de surface d'un catalyseur joue un grand rôle dans le dépôt de carbone. On pourrait alors se pencher sur l'influence d'autre support moins acide que la spinelle $NiAl_2O_4$ comme support. La silice par exemple pourrait être un bon candidat. A notre connaissance, aucune étude de ce genre n'a encore été entreprise. D'autres méthodes de préparation devront alors être envisagées. La formation et la croissance de filament de carbone est facilitée sur les sites plan (par opposition au *step*) – des méthodes existent pour optimiser les sites de type *steps*. La température d'opération devra être examinée soigneusement. De façon générale on cherchera à limiter l'acidité de surface du porteur en augmentant le ratio H_2O/CH_4 . De plus le type de carbone déposé est important pour la régénération du porteur par la vapeur. En effet le carbone de type *whisker* est supprimé à basses température. Une autre idée pour limiter le dépôt de carbone pourrait être de recycler une partie de l'hydrogène produit.
- Conditions opératoires moins optimales mais plus réalistes : les tests expérimentaux réalisés et présentés dans cette thèse tout comme la plupart des tests rapportés dans la littérature se concentrent sur l'utilisation du méthane et non du gaz naturel. Nous

recommandons une étude qui utilisera le gaz naturel (pur ou dilué) comme combustible. Le soufre présent dans le gaz sous forme de H_2S ou de COS aura un impact sur les performances du porteur à base de nickel. En effet, le soufre est connu pour se fixer sur les catalyseurs à base de nickel. De plus, une activation au soufre est usuellement réalisée sur les catalyseurs de reforming afin de limiter le coking. En plus du soufre, le gaz naturel contient aussi des *higher hydrocarbons* (C_{2+}) qui pourront participer aux réactions gaz-solides mais aussi catalytiques. Cependant, une concentration assez haute de ces hydrocarbures contribue généralement à un dépôt de carbone important. Généralement, les réseaux de distribution de gaz opèrent à une pression d'environ 30 bars. Des tests sous ces conditions apporteront beaucoup au domaine et approcheront la technologie d'une possible commercialisation. Pour la suite du programme de développement de la boucle chimique à l'école Polytechnique de Montréal, il apparaît important de se doter d'une échelle pilote qui pourra représenter les conditions industrielles. On pourra alors alimenter des gaz purs (notamment de la vapeur pure) et valider le concept de production d'hydrogène en boucle chimique à plus grande échelle. Il sera aussi important de valider l'effet de la pression sur le déroulement des réactions impliquées en boucle chimique. Le méthane est facilement utilisable, mais il serait intéressant d'envoyer du charbon dans le *fuel reactor*. En effet ce combustible est appelé à devenir dominant dans les prochaines années. En s'inspirant du procédé de gazéification du charbon, un procédé en boucle chimique pourrait également permettre de produire du H_2 tout en séparant les oxydes de carbone des autres gaz diluants. Cependant, le charbon tout comme le méthane, reste d'origine fossile.

- Un procédé bio: le bio-SNG est légèrement différent du gaz naturel traditionnel. Il serait intéressant d'alimenter du bio-SNG à une unité en boucle chimique. Comme dans le cas du gaz naturel, le passage du méthane au bio-SNG engendre des complications, notamment à cause de réaction parasites. Une autre alternative réside dans l'utilisation de biomasse qui par gazéification produira un biogaz. Ce biogaz pourra servir à réduire les porteurs d'oxygène. L'eau pourra alors oxyder (ou partiellement oxyder) le porteur pour produire de l'hydrogène. Une étape supplémentaire de ré-oxydation à l'air pourra être nécessaire.

La production d'hydrogène à partir d'eau reste toujours un challenge. Qu'elle soit électrochimique ou thermochimique, les besoins énergétiques associés sont toujours importants. Nous avons étudié une voie de production d'hydrogène à partir d'eau, dans un cycle en boucle chimique. Ce concept est en plein essor avec notamment des découvertes importantes par les chercheurs de l'université de Floride. Les températures d'activation sont de plus en plus basses et les rendements prometteurs. Les recommandations quand à la poursuite d'étude sur la technologie de *chemical looping water splitting* sont listés ci après :

- Preuve de concept à plus grande échelle : des essais à plus grande échelle sont désormais nécessaires afin de faire vivre ce concept. La plupart des résultats publiés jusqu'à présent se concentrent sur des quantités de l'ordre de quelques centaines de mg au maximum. Nous préconisons l'usage d'un porteur simple, sans activité catalytique pour une étude en mini pilote.
- La question du combustible : si l'eau est alimentée pour oxyder le porteur réduit, il faudra nécessairement un combustible pour le réduire. Utiliser du méthane (ou du gaz naturel) semble à priori le plus simple. De plus, les expériences réalisées en CLC et CLR pourront servir de référence. Un combustible bio pourra cependant s'avérer bénéfique vis-à-vis d'une production propre d'hydrogène et indépendante des ressources fossiles.

La production d'hydrogène est un sujet de recherche passionnant puisqu'il est résolument tourné vers l'avenir. Il appartient aux industriels de continuer à développer ce type de technologie en partenariat avec le monde académique afin de proposer une production d'hydrogène propre et rentable.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] U. S. E. P. Agency, "Global Greenhouse Gas Data," no. 26/07/2011, 2011. [En ligne]. Disponible: <http://www.epa.gov/climatechange/emissions/globalghg.html>.
- [2] Nathalie Thybaud, *Capter et stocker le CO2 dans le sous-sol*: IFP, 2007.
- [3] G. S. Patience et E. Bordes-Richard, "International VPO Workshop: Preface," *Applied Catalysis A: General*, vol. 376, no. 1-2, pp. 1-3, 2010.
- [4] S. Naqvi, "ADVANCED GAS TO LIQUIDS PROCESS," SRI Consulting, Menlo Park, California, Rapport technique, 2006.
- [5] S. Dunn, J. A. Peterson, et I. Worldwatch, *Hydrogen futures : toward a sustainable energy system / Seth Dunn ; Jane A. Peterson, editor*, Washington, D.C. :: Worldwatch Institute, 2001.
- [6] P. Capros, L. Mantzos, N. Tasios, A. De Vita, et N. Kouvaritakis, "European Energy and Transport trends to 2030, 2009 update," in, vol., E. commission, Ed.^Eds., ed.: Directorate General for Energy and Transport, 2009 pp.
- [7] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, et S. Peteves, "Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 16, pp. 3797-3810, 2007.
- [8] Total, "L'avenir du pétrole et du gaz," 2009. [En ligne]. Disponible: <http://www.planete-energies.com/contenu/petrole-gaz/societes-petrolieres/avenir-petrole-gaz.html#>.
- [9] G. J. Stiegel et M. Ramezan, "Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future," *International Journal of Coal Geology*, vol. 65, no. 3-4, pp. 173-190, 2006.
- [10] C. García Cortés, E. Tzimas, et S. D. Peteves, "Technologies for Coal based Hydrogen and Electricity Co-production Power Plants with CO2 Capture," in, vol., I. f. e.-E. Commission, Ed.^Eds., ed., 2009, pp.

- [11] J. Docekal, "Hydrogen production from hydrocarbons," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 11, no. 11, pp. 709-714, 1986.
- [12] JM_Catalysts, 2011: <http://www.jmcatalysts.com/ptd/site.asp?siteid=495&pageid=523>.
- [13] K. Andreassen, "Hydrogen production by electrolysis," *Dordrecht, Netherlands*, 1998, pp. 91-102.
- [14] C. Padro et V. Putsche, "Survey of the Economics of Hydrogen Technologies," Rapport technique NREL/TP-570-27079; TRN: US200312% % 173, 1999.
- [15] N. Martina, R. Martin, S. Martin, S. Christian, et P.-P. Robert, "Kinetic investigations of the hydrogen production step of a thermochemical cycle using mixed iron oxides coated on ceramic substrates," *International Journal of Energy Research*, vol. 34, no. 8, pp. 651-661, 2009.
- [16] H. Hong, T. Han, et H. Jin, "A Low Temperature Solar Thermochemical Power Plant With CO₂ Recovery Using Methanol-Fueled Chemical Looping Combustion," *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 132, no. 3, pp. 031002-8, 2010.
- [17] A. Weidenkaff, P. Nüesch, A. Wokaun, et A. Reller, "Mechanistic studies of the water-splitting reaction for producing solar hydrogen," *Solid State Ionics*, vol. 101-103, no. Part 2, pp. 915-922, 1997.
- [18] A. Weimer, "Development of Solar-powered Thermochemical Production of Hydrogen from water," Rapport technique, 2005.
- [19] A. Steinfeld, "Solar thermochemical production of hydrogen--a review," *Solar Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 603-615, 2005.
- [20] N. Muradov, F. Smith, C. Huang, et A. T-Raissi, "Autothermal catalytic pyrolysis of methane as a new route to hydrogen production with reduced CO₂ emissions," *Catalysis Today*, vol. 116, no. 3, pp. 281-288, 2006.
- [21] S. His, "L'hydrogène : vecteur énergétique du futur ?," in *Panorama 2004*, vol., Ed. ^Eds., ed. Paris: IFP - Diffusion des Connaissances, 2003, pp. 6.

- [22] M. M. Taqui Khan, M. R. Adiga, et J. P. Bhatt, "Large scale photobiological solar hydrogen generation using *Halobacterium halobium* MMT22 and silicon cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 17, no. 2, pp. 93-95, 1992.
- [23] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, et R. D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology--The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 1, pp. 9-20, 2008.
- [24] Y. Dieuaide, "Faut-il enterrer le CO₂ ? Émission Nouvo - Télévision Suisse Romande," 2010.
- [25] Total, "Captage-stockage de CO₂ : le pilote industriel de Lacq," 2011. [En ligne]. Disponible: <http://www.total.com/fr/dossiers/captage-et-stockage-geologique-de-co2/le-pilote-industriel-de-lacq-200816.html>.
- [26] A. Lyngfelt, B. Leckner, et T. Mattisson, "A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 10, pp. 3101-3113, 2001.
- [27] T. Bolhàr-Nordenkamp, "Comprehensive Modeling Tool for Chemical Looping Based Processes," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 32, no. 3, pp. 410-417, 2009.
- [28] G. S. Patience et R. E. Bockrath, "Butane oxidation process development in a circulating fluidized bed," *Applied Catalysis A: General*, vol. 376, no. 1-2, pp. 4-12, 2010.
- [29] M. J. Lorences, G. S. Patience, F. V. Díez, et J. Coca, "Transient n-butane partial oxidation kinetics over VPO," *Applied Catalysis A: General*, vol. 263, no. 2, pp. 193-202, 2004.
- [30] M. Ishida, H. Jin, et T. Okamoto, "A Fundamental Study of a New Kind of Medium Material for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 10, no. 4, pp. 958-963, 1996.
- [31] Engineering_Village, "Search Query: (chemical looping)," http://www.engineeringvillage.com/controller/servlet/Controller?CID=analyzeNav&SEA_RCHID=63a72112f72fa614aM3b61prod4data1&database=131075&field=yr.

- [32] J. Richter Horst et F. Knoche Karl, "Reversibility of Combustion Processes," in *Efficiency and Costing, ACS Symposium Series*, WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2009, pp. 71-85.
- [33] Q. Zafar, T. Mattisson, et B. Gevert, "Redox Investigation of Some Oxides of Transition-State Metals Ni, Cu, Fe, and Mn Supported on SiO₂ and MgAl₂O₄," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 1, pp. 34-44, 2005.
- [34] J. Adanez, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, A. Abad, et J. M. Palacios, "Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 18, no. 2, pp. 371-377, 2004.
- [35] M. Ishida et H. Jin, "A Novel Chemical-Looping Combustor without NO_x Formation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, no. 7, pp. 2469-2472, 1996.
- [36] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, et M. Rydén, "Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier," *Fuel*, vol. 85, no. 9, pp. 1174-1185, 2006.
- [37] Q. Zafar, A. Abad, T. Mattisson, B. Gevert, et M. Strand, "Reduction and oxidation kinetics of Mn₃O₄/Mg-ZrO₂ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 23, pp. 6556-6567, 2007.
- [38] S. Y. Chuang, J. S. Dennis, A. N. Hayhurst, et S. A. Scott, "Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Combustion and Flame*, vol. 154, no. 1-2, pp. 109-121, 2008.
- [39] M. K. Chandel, A. Hoteit, et A. Delebarre, "Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor," *Fuel*, vol. 88, no. 5, pp. 898-908, 2009.
- [40] L. Shen, Y. Gao, et J. Xiao, "Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds," *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, no. 2, pp. 120-127, 2008.
- [41] K. Svoboda, A. Siewiorek, D. Baxter, J. Rogut, et M. Pohorelý, "Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by a nickel and cobalt-based

- chemical looping process at lower temperatures," *Energy Conversion and Management*, vol. 49, no. 2, pp. 221-231, 2008.
- [42] T. Mattisson, H. Leion, et A. Lyngfelt, "Chemical-looping with oxygen uncoupling using CuO/ZrO₂ with petroleum coke," *Fuel*, vol. 88, no. 4, pp. 683-690, 2009.
- [43] M. Rydén, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D. Chen, A. Holmen, et E. Bjørgum, "Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; $\text{La}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe₂O₃ and Mn₃O₄," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 1, pp. 21-36, 2008.
- [44] Q. Zafar, A. Abad, T. Mattisson, et B. Gevert, "Reaction Kinetics of Freeze-Granulated NiO/MgAl₂O₄ Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 21, no. 2, pp. 610-618, 2007.
- [45] M. M. Hossain, M. R. Quddus, et H. I. de Lasa, "Reduction Kinetics of La Modified NiO/La-Al₂O₃ Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 21, pp. 11009-11017, 2010.
- [46] N. R. McGlashan, "The thermodynamics of chemical looping combustion applied to the hydrogen economy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 13, pp. 6465-6474, 2010.
- [47] R. D. Solunke et G. Veser, "Nanocomposite Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion of Sulfur-Contaminated Synthesis Gas," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 10, pp. 4787-4796, 2009.
- [48] H. Leion, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Use of Ores and Industrial Products As Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 4, pp. 2307-2315, 2009.
- [49] N. Berguerand et A. Lyngfelt, "The use of petroleum coke as fuel in a 10 kWth chemical-looping combustor," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 2, pp. 169-179, 2008.
- [50] H. Leion, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Solid fuels in chemical-looping combustion," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 2, pp. 180-193, 2008.

- [51] N. Berguerand et A. Lyngfelt, "Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuels - Testing with South African coal," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2713-2726, 2008.
- [52] H. Leion, A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jerndal, et T. Mattisson, "The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 86, no. 9, pp. 1017-1026, 2008.
- [53] J. Haber, "Manual on Catalyst preparation," *Pure & Appl. Chem*, vol. 63, no. 9, pp. 39, 1991.
- [54] G. S. Patience et R. E. Bockrath, "Drift flux modelling of entrained gas-solids suspensions," *Powder Technology*, vol. 190, no. 3, pp. 415-425, 2009.
- [55] Pontier, Hoffmann, Galtier, "Process and apparatus for the fluid catalytic cracking with downflow, 1994. <http://www.freepatentsonline.com/EP0479645B1.html>.
- [56] J. R. Grace, *Circulating fluidized beds*, 1997.
- [57] A. Godefroy, G. S. Patience, T. Tzakova, D. Garrait, et J. L. Dubois, "Reactor Technologies for Propane Partial Oxidation to Acrylic Acid," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 32, no. 3, pp. 373-379, 2009.
- [58] G. S. Patience, J. Chaouki, F. Berruti, et P. C. Nicholas, "Gas phase hydrodynamics in circulating fluidized bed risers," in *Advances in Engineering Fluid Mechanics: Multiphase Reactor and Polymerization System Hydrodynamics*, Burlington: Gulf Professional Publishing, 1996, pp. 255-296.
- [59] G. S. Patience et J. Chaouki, "Gas phase hydrodynamics in the riser of a circulating fluidized bed," *Chemical Engineering Science*, vol. 48, no. 18, pp. 3195-3205, 1993.
- [60] S. Noorman, M. van Sint Annaland, et Kuipers, "Packed Bed Reactor Technology for Chemical-Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 12, pp. 4212-4220, 2007.

- [61] I. M. Dahl, E. Bakken, Y. Larring, A. I. Spjelkavik, S. F. Håkonsen, et R. Blom, "On the development of novel reactor concepts for chemical looping combustion," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 1513-1519, 2009.
- [62] N. Koukouzas, "ENCAP highlights," in Enhanced Capture of CO₂ Newsletter, vol. 5, Ed.[^]Eds., ed.: European commission under the 6th Framework programme., 2009, pp. 4.
- [63] M. Rydén, A. Lyngfelt, E. S. Rubin, D. W. Keith, C. F. Gilboy, M. Wilson, T. Morris, J. Gale, et K. Thambimuthu, "Hydrogen and power production with integrated carbon dioxide capture by chemical-looping reforming," in *Greenhouse Gas Control Technologies 7*, Oxford: Elsevier Science Ltd, 2005, pp. 125-134.
- [64] L. F. de Diego, M. Ortiz, F. García-Labiano, J. Adánez, A. Abad, et P. Gayán, "Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers," *Journal of Power Sources*, vol. 192, no. 1, pp. 27-34, 2009.
- [65] M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, et A. Abad, "Using continuous and pulse experiments to compare two promising nickel-based oxygen carriers for use in chemical-looping technologies," *Fuel*, vol. 87, no. 6, pp. 988-1001, 2008.
- [66] M. Rydén, A. Lyngfelt, et T. Mattisson, "Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor," *Fuel*, vol. 85, no. 12-13, pp. 1631-1641, 2006.
- [67] T. Mattisson, M. Johansson, et A. Lyngfelt, "The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion," *Fuel*, vol. 85, no. 5-6, pp. 736-747, 2006.
- [68] M. Rydén et A. Lyngfelt, "Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 10, pp. 1271-1283, 2006.
- [69] Q. Zafar, T. Mattisson, et B. Gevert, "Integrated Hydrogen and Power Production with CO₂ Capture Using Chemical-Looping Reforming Redox Reactivity of Particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ Using SiO₂ as a Support," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 10, pp. 3485-3496, 2005.
- [70] S. Ramkumar et L.-S. Fan, "Calcium Looping Process (CLP) for Enhanced Noncatalytic Hydrogen Production with Integrated Carbon Dioxide Capture," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 8, pp. 4408-4418, 2010.

- [71] S. R. Son, K. S. Go, et S. D. Kim, "Thermogravimetric Analysis of Copper Oxide for Chemical-Looping Hydrogen Generation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 1, pp. 380-387, 2008.
- [72] G. Jin, H.-J. Ryu, S.-H. Jo, S.-Y. Lee, S. Son, et S. Kim, "Hydrogen production in fluidized bed by chemical-looping cycle," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, no. 3, pp. 542-546, 2007.
- [73] K. S. Go, S. R. Son, et S. D. Kim, "Reaction kinetics of reduction and oxidation of metal oxides for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 21, pp. 5986-5995, 2008.
- [74] S. Chen, W. Xiang, Z. Xue, et X. Sun, "Experimental investigation of chemical looping hydrogen generation using iron oxides in a batch fluidized bed," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, no. 2, pp. 2691-2699, 2011.
- [75] A. M. Kierzkowska, C. D. Bohn, S. A. Scott, J. P. Cleeton, J. S. Dennis, et C. R. Müller, "Development of Iron Oxide Carriers for Chemical Looping Combustion Using SolâGel," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 11, pp. 5383-5391, 2010.
- [76] K. S. Go, S. R. Son, S. D. Kim, K. S. Kang, et C. S. Park, "Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1301-1309, 2009.
- [77] K. Piotrowski, K. Mondal, H. Lorethova, L. Stonawski, T. Szymanski, et T. Wiltowski, "Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 15, pp. 1543-1554, 2005.
- [78] J. R. Scheffe, M. D. Allendorf, E. N. Coker, B. W. Jacobs, A. H. McDaniel, et A. W. Weimer, "Hydrogen Production via Chemical Looping Redox Cycles Using Atomic Layer Deposition-Synthesized Iron Oxide and Cobalt Ferrites," *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 8, pp. 2030-2038, 2011.
- [79] H.-J. Ryu et G.-T. Jin, "Chemical-looping hydrogen generation system: Performance estimation and process selection," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, no. 3, pp. 527-531, 2007.

- [80] G. Nobuyuki, Y. Hiroki, K. Nobuyuki, et K. Tatsuya, "Internally Circulating Fluidized Bed Reactor Using $m\text{-ZrO}_2$ Supported NiFe_2O_4 Particles for Thermochemical Two-Step Water Splitting," *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 132, no. 2, pp. 021102, 2010.
- [81] L.-S. Fan et F. Li, "Chemical Looping Technology and Its Fossil Energy Conversion Applications," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 21, pp. 10200-10211, 2010.
- [82] F. Li et L.-S. Fan, "Clean coal conversion processes - progress and challenges," *Energy & Environmental Science*, vol. 1, no. 2, pp. 248-267, 2008.
- [83] F. Li, L. Zeng, et L.-S. Fan, "Techno-Economic Analysis of Coal-Based Hydrogen and Electricity Cogeneration Processes with CO_2 Capture," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 21, pp. 11018-11028, 2010.
- [84] J. E. Readman, A. Olafsen, J. B. Smith, et R. Blom, "Chemical Looping Combustion Using $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$: Mechanisms and Kinetics of Reduction−Oxidation (Red-Ox) Reactions from In Situ Powder X-ray Diffraction and Thermogravimetry Experiments," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 4, pp. 1382-1387, 2006.
- [85] G. Scacchi, M. Bouchy, J.-F. Foucaut, et Z. Orfan, "Cinétique et Catalyse," T. e. Doc, Éd., 1996, pp. 590.
- [86] J. D. Hancock et J. H. Sharp, "Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and BaCO_3 ," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, no. 2, pp. 74-77, 1972.
- [87] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, no. 12, pp. 1103-1112, 1939.
- [88] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, no. 2, pp. 212-224, 1940.

- [89] A. Khawam et D. R. Flanagan, "Basics and applications of solid-state kinetics: A pharmaceutical perspective," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 95, no. 3, pp. 472-498, 2006.
- [90] W. Jander, "Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 163, no. 1, pp. 1-30, 1927.
- [91] A. Khawam et D. R. Flanagan, "Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 35, pp. 17315-17328, 2006.
- [92] D. W. Marquardt, "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters," *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol. 11, no. 2, pp. 11, 1963.
- [93] J. A. Peña, E. Lorente, E. Romero, et J. Herguido, "Kinetic study of the redox process for storing hydrogen: Reduction stage," *Catalysis Today*, vol. 116, no. 3, pp. 439-444, 2006.
- [94] F. Garcia-Labiano, L. F. de Diego, J. Adanez, A. Abad, et P. Gayan, "Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 26, pp. 8168-8177, 2004.
- [95] I. Iliuta, R. Tahoces, G. S. Patience, S. Riffart, et F. Luck, "Chemical-looping combustion process: Kinetics and mathematical modeling," *AIChE Journal*, vol. 56, no. 4, pp. 1063-1079, 2010.
- [96] S. Y. Chuang, J. S. Dennis, A. N. Hayhurst, et S. A. Scott, "Kinetics of the chemical looping oxidation of CO by a co-precipitated mixture of CuO and Al₂O₃," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, no. 2, pp. 2633-2640, 2009.
- [97] C. a. D. Jing, Cui, "Thermodynamic and Kinetic Analysis of Ca-Based Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 8, no. A46, 2010.
- [98] A. Abad, J. Adánez, A. Cuadrat, F. García-Labiano, P. Gayán, et L. F. de Diego, "Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 4, pp. 689-702, 2011.

- [99] C. Dueso, M. Ortiz, A. Abad, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán, et J. Adáñez, "Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming," *Chemical Engineering Journal*, vol. 188, no. 0, pp. 142-154, 2012.
- [100] H.-J. Ryu, D.-H. Bae, K.-H. Han, S.-Y. Lee, G.-T. Jin, et J.-H. Choi, "Oxidation and reduction characteristics of oxygen carrier particles and reaction kinetics by unreacted core model," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 18, no. 6, pp. 831-837, 2001.
- [101] M. Ortiz, L. F. de Diego, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, et J. Adáñez, "Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 1, pp. 151-160, 2010.
- [102] J. Yu, J. Yue, Z. Liu, L. Dong, G. Xu, J. Zhu, Z. Duan, et L. Sun, "Kinetics and mechanism of solid reactions in a micro fluidized bed reactor," *AIChE Journal*, vol. 56, no. 11, pp. 2905-2912, 2010.
- [103] A. Shulman, C. Linderholm, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "High Reactivity and Mechanical Durability of NiO/NiAl₂O₄ and NiO/NiAl₂O₄/MgAl₂O₄ Oxygen Carrier Particles Used for more than 1000 h in a 10 kW CLC Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 15, pp. 7400-7405, 2009.
- [104] C. Linderholm, E. Jerndal, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Investigation of NiO-based mixed oxides in a 300-W chemical-looping combustor," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 88, no. 5-6, pp. 661-672, 2009.
- [105] C. Linderholm, A. Abad, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen carrier," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 4, pp. 520-530, 2008.
- [106] K. E. Sedor, M. M. Hossain, et H. I. de Lasa, "Reduction kinetics of a fluidizable nickel-alumina oxygen carrier for chemical-looping combustion," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 86, no. 3, pp. 323-334, 2008.
- [107] T. Mattisson, F. García-Labiano, B. Kronberger, A. Lyngfelt, J. Adáñez, et H. Hofbauer, "Chemical-looping combustion using syngas as fuel," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 1, no. 2, pp. 158-169, 2007.

- [108] J. R. Regalbuto, *Catalyst preparation: science and engineering*, 2007.
- [109] D. Geldart, "Types of gas fluidization," *Powder Technology*, vol. 7, no. 5, pp. 285-292, 1973.
- [110] V. W. Weekman, "Laboratory reactors and their limitations," *AIChE Journal*, vol. 20, no. 5, pp. 833-840, 1974.
- [111] Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th^e éd., 2008.
- [112] R. G. Carbonell, "Chemical reactor analysis and design, Gilbert F. Froment and Kenneth B. Bischoff. John Wiley and Sons, New York, 1979.765 pages, \$29.95," *AIChE Journal*, vol. 26, no. 3, pp. 526-526, 1980.
- [113] H. Hannoun et J. R. Regalbuto, "Mixing characteristics of a micro-Berty catalytic reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 31, no. 5, pp. 1288-1292, 1992.
- [114] Baerns Manfred, Behr Arno, Brehm Axel, Gmehling Jürgen, Hofmann Hanns, Onken Ulfert, et R. Albert, *Technische Chemie*, 2006.
- [115] H. De Lasa, "Riser simulator, 1992. [En ligne]. Disponible.
- [116] M. M. Hossain et H. I. de Lasa, "Reduction and oxidation kinetics of Co-Ni/Al₂O₃ oxygen carrier involved in a chemical-looping combustion cycles," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, no. 1, pp. 98-106, 2009.
- [117] L. V. King, "On the Convection of Heat from Small Cylinders in a Stream of Fluid: Determination of the Convection Constants of Small Platinum Wires with Applications to Hot-Wire Anemometry," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 214, no. 509-522, pp. 373-432, 1914.
- [118] F. Wang et L.-S. Fan, "Gas-Solid Fluidization in Mini- and Micro-channels," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 8, pp. 4741-4751, 2011.

- [119] J. Wang, L. Tan, M. A. van der Hoef, M. van Sint Annaland, et J. A. M. Kuipers, "From bubbling to turbulent fluidization: Advanced onset of regime transition in micro-fluidized beds," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 9, pp. 2001-2007, 2011.
- [120] Q. j. Guo, Y. Xu, et X. Yue, "Fluidization Characteristics in Micro-Fluidized Beds of Various Inner Diameters," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 32, no. 12, pp. 1992-1999, 2009.
- [121] J. Yu, J.-h. Zhu, F. Guo, Z.-k. Duan, Y.-y. Liu, et G.-w. Xu, "Reaction kinetics and mechanism of biomass pyrolysis in a micro-fluidized bed reactor," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 38, no. 6, pp. 666-672, 2010.
- [122] Leva, *Fluidization*, New York, 1959.
- [123] Pillai B et R. R. M., "Pressure drop and minimum fluidization velocities of air-fluidized bed," *Indian J Technol.*, vol. 9, no. 77, 1971.
- [124] Kunii D et L. O., *Fluidization Engineering*, , 2nd^e éd., 1991.
- [125] Wen C et Y. Y. C. E. P. Symp., "Mechanics of fluidization," *Chem Eng Prog Symp.*, no. 62, pp. 11, 1966.
- [126] J. O. M. Bockris, "Hydrogen economy in the future," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 24, no. 1, pp. 1-15, 1999.
- [127] J. R. Rostrup-Nielsen et T. Rostrup-Nielsen, "Large-Scale Hydrogen Production," *CATTECH*, vol. 6, no. 4, pp. 150-159, 2002.
- [128] Hoteit A., Chandel M., et D. A., "Nickel- and Copper-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 32, no. 3, pp. 443-449, 2009.
- [129] P. Kolbitsch, J. BolhaËr-Nordenkamp, T. Prð`ll, et H. Hofbauer, "Comparison of Two Ni-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Natural Gas in 140 kW Continuous Looping Operation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 11, pp. 5542-5547, 2009.

- [130] P. Kolbitsch, T. Pröll, J. Bolhar-Nordenkamp, et H. Hofbauer, "Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 1465-1472, 2009.
- [131] B. Arstad, R. Blom, E. Bakken, I. Dahl, J. P. Jakobsen, et P. Røkke, "Sorption-enhanced methane steam reforming in a circulating fluidized bed reactor system," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 715-720, 2009.
- [132] P. Cho, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Fuel*, vol. 83, no. 9, pp. 1215-1225, 2004.
- [133] M. Ishida, M. Yamamoto, et T. Ohba, "Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200 °C," *Energy Conversion and Management*, vol. 43, no. 9-12, pp. 1469-1478, 2002.
- [134] J. W. Snoeck, G. F. Froment, et M. Fowles, "Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth," *Journal of Catalysis*, vol. 169, no. 1, pp. 240-249, 1997.
- [135] L. Reh, "Fluidized bed processing," *Chemical Engineering Progress* vol. 67, no. 2, pp. 5, 1971.
- [136] L. H. He Fang, and Zhao Zengli, "Advancements in Development of Chemical-Looping Combustion: A Review," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2009, pp. 16, 2009.
- [137] J. M. Ginsburg, J. Pina, T. El Solh, et H. I. de Lasa, "Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 14, pp. 4846-4854, 2005.
- [138] J. I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J. A. Montoya, P. Del Angel, et A. Monzón, "Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts: Reaction and regeneration studies," *Applied Catalysis A: General*, vol. 252, no. 2, pp. 363-383, 2003.

- [139] P. Cho, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Carbon Formation on Nickel and Iron Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 4, pp. 668-676, 2005.
- [140] W. G. Appleby, J. W. Gibson, et G. M. Good, "Coke Formation in Catalytic Cracking," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 1, no. 2, pp. 102-110, 1962.
- [141] I. Iliuta, R. Tahoces, G.S. Patience, S. Riffart, et F. Luck, "Chemical-looping combustion process: Kinetics and mathematical modeling," *AIChE Journal*, vol. 9999, no. 9999, pp. NA, 2010.
- [142] C. H. Bartholomew, "Carbon deposition in steam reforming and methanation," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 24, pp. Medium: X; Size: Pages: 67-112, 1982.
- [143] M. Matsukata, T. Matsushita, et K. Ueyama, "A novel hydrogen/syngas production process: Catalytic activity and stability of Ni/SiO₂," *Chemical Engineering Science*, vol. 51, no. 11, pp. 2769-2774, 1996.
- [144] T. Borowiecki, "Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons; size of crystallites and resistance to coking," *Applied Catalysis*, vol. 4, no. 3, pp. 223-231, 1982.
- [145] L. Kepinski, B. Stasinska, et T. Borowiecki, "Carbon deposition on Ni/Al₂O₃ catalysts doped with small amounts of molybdenum," *Carbon*, vol. 38, no. 13, pp. 1845-1856, 2000.
- [146] G. E. Goring, G. P. Curran, R. P. Tarbox, et E. Gorin, "Kinetics of Carbon Gasification by Steam. Effect of High Temperature Pretreatment on Reactivity of Low Temperature Char to Steam and Carbon Dioxide," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 44, no. 5, pp. 1051-1057, 1952.
- [147] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, et M. Johansson, "The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor," *Fuel*, vol. 86, no. 7-8, pp. 1021-1035, 2007.
- [148] J. Xu et G. F. Froment, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics," *AIChE Journal*, vol. 35, no. 1, pp. 88-96, 1989.

- [149] K. Hou et R. Hughes, "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/Al₂O₃ catalyst," *Chemical Engineering Journal*, vol. 82, no. 1-3, pp. 311-328, 2001.
- [150] A. K. Avetisov, J. R. Rostrup-Nielsen, V. L. Kuchaev, J. H. Bak Hansen, A. G. Zyskin, et E. N. Shapatina, "Steady-state kinetics and mechanism of methane reforming with steam and carbon dioxide over Ni catalyst," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 315, no. 2, pp. 155-162, 2010.
- [151] M. Ortiz, A. Abad, L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, et J. Adánez, "Optimization of hydrogen production by Chemical-Looping auto-thermal Reforming working with Ni-based oxygen-carriers," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 16, pp. 9663-9672, 2011.
- [152] E. Jerndal, T. Mattisson, I. Thijs, F. Snijkers, et A. Lyngfelt, "Investigation of NiO/NiAl₂O₄ oxygen carriers for chemical-looping combustion produced by spray-drying," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, no. 1, pp. 23-35, 2010.
- [153] E. Alizadeh, "Kinetic Study of Nickel Oxide Reduction by Methane," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 30, no. 8, pp. 1123-1128, 2007.
- [154] J. W. Snoeck, G. F. Froment, et M. Fowles, "Steam/CO₂ Reforming of Methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and Gasification by CO₂, by H₂, and by Steam: Kinetic Study," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, no. 17, pp. 4252-4265, 2002.
- [155] J. Sehested, S. Dahl, J. Jacobsen, et J. R. Rostrup-Nielsen, "Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H₂/CO Ratios," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 6, pp. 2432-2438, 2004.
- [156] H. S. Bengaard, J. K. Nørskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, et J. R. Rostrup-Nielsen, "Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 209, no. 2, pp. 365-384, 2002.
- [157] J. R. Lattner et M. P. Harold, "Comparison of conventional and membrane reactor fuel processors for hydrocarbon-based PEM fuel cell systems," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 4, pp. 393-417, 2004.
- [158] J. E. Funk, "Thermochemical hydrogen production: past and present," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 3, pp. 185-190, 2001.

- [159] F.-X. Chiron, G. S. Patience, et S. Riffart, "Hydrogen production through chemical looping using NiO/NiAl₂O₄ as oxygen carrier," *Chemical Engineering Science*, no. corrected proof, 2011.
- [160] F.-X. Chiron et G. S. Patience, "Steam carbon gasification of a nickel based oxygen carrier," *Fuel*, vol. 90, no. 7, pp. 2461-2466, 2011.
- [161] P. Chiesa, G. Lozza, A. Malandrino, M. Romano, et V. Piccolo, "Three-reactors chemical looping process for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2233-2245, 2008.
- [162] K. Ehrensberger, A. Frei, P. Kuhn, H. R. Oswald, et P. Hug, "Comparative experimental investigations of the water-splitting reaction with iron oxide Fe_{1-y}O and iron manganese oxides (Fe_{1-x}Mn_x)_{1-y}O," *Solid State Ionics*, vol. 78, no. 1-2, pp. 151-160, 1995.
- [163] J.-C. Ryu, D.-H. Lee, K.-S. Kang, C.-S. Park, J.-W. Kim, et Y.-H. Kim, "Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 14, no. 2, pp. 252-260, 2008.
- [164] R. Palumbo, J. L  de, O. Boutin, E. Elorza Ricart, A. Steinfeld, S. M  ller, A. Weidenkaff, E. A. Fletcher, et J. Bielicki, "The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench processâ€”I. The scientific framework for the process," *Chemical Engineering Science*, vol. 53, no. 14, pp. 2503-2517, 1998.
- [165] A. Steinfeld, S. Sanders, et R. Palumbo, "DESIGN ASPECTS OF SOLAR THERMOCHEMICAL ENGINEERINGâ€”A CASE STUDY: TWO-STEP WATER-SPLITTING CYCLE USING THE Fe₃O₄/FeO REDOX SYSTEM," *Solar Energy*, vol. 65, no. 1, pp. 43-53, 1999.
- [166] Nakamura, "Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures," *Solar Energy*, vol. 19, no. 5, pp. 467-475, 1977.
- [167] P. Charvin, S. p. Abanades, G. Flamant, et F. Lemort, "Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production," *Energy*, vol. 32, no. 7, pp. 1124-1133, 2007.

- [168] M. Inoue, N. Hasegawa, R. Uehara, N. Gokon, H. Kaneko, et Y. Tamaura, "Solar hydrogen generation with H₂O/ZnO/MnFe₂O₄ system," *Solar Energy*, vol. 76, no. 3, pp. 309-315, 2004.
- [169] C. R. Forero, P. Gayán, F. García-Labiano, L. F. de Diego, A. Abad, et J. Adánez, "Effect of gas composition in Chemical-Looping Combustion with copper-based oxygen carriers: Fate of sulphur," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, no. 5, pp. 762-770, 2010.
- [170] E. A. Goldstein et R. E. Mitchell, "Chemical kinetics of copper oxide reduction with carbon monoxide," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, no. 2, pp. 2803-2810, 2010.
- [171] M. F. Bleeker, H. J. Veringa, et S. R. A. Kersten, "Deactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen," *Applied Catalysis A: General*, vol. 357, no. 1, pp. 5-17, 2009.
- [172] O. J. Wimmers, P. Arnoldy, et J. A. Moulijn, "Determination of the reduction mechanism by temperature-programmed reduction: application to small iron oxide (Fe₂O₃) particles," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 7, pp. 1331-1337, 1986.
- [173] C. Linderholm, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10-kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel," *Fuel*, vol. 88, no. 11, pp. 2083-2096, 2009.
- [174] E. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, et H. Thunman, "A 300 W laboratory reactor system for chemical-looping combustion with particle circulation," *Fuel*, vol. 85, no. 10-11, pp. 1428-1438, 2006.
- [175] A. Lyngfelt, B. Kronberger, J. Adanez, J. X. Morin, P. Hurst, E. S. Rubin, D. W. Keith, C. F. Gilboy, M. Wilson, T. Morris, J. Gale, et K. Thambimuthu, "The grace project: Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor," in *Greenhouse Gas Control Technologies 7*, Oxford: Elsevier Science Ltd, 2005, pp. 115-123.
- [176] J. Richter Horst et F. Knoche Karl, *Efficiency and Costing*, WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1983.

Annexe 1 : Brevet décrivant un procédé de production de gaz de synthèse

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(10) Numéro de publication internationale

WO 2011/104648 A1(43) Date de la publication internationale
1 septembre 2011 (01.09.2011)**PCT**(51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/38 (2006.01) *C01B 3/44* (2006.01)
C01B 3/42 (2006.01)Quebec H3PIN8 (CA). **CHIRON, François-Xavier** [FR/CA]; 1505 rue Decelles, Saint-laurent, Québec H4L2E1 (CA).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2011/050553(74) Mandataires : **DEPELLEY Loïc** et al.; Cabinet Hirsch-Pochart & Associates, 58 avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).(22) Date de dépôt international :
9 février 2011 (09.02.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10/00741 23 février 2010 (23.02.2010) FR(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
TOTAL S.A. [FR/FR]; 2, Place Jean Millier, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 et 4 avenue du Bois Préau, F-92852 Reuil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
RIFFLART, Sébastien [FR/FR]; 122 rue Picpus, F-75012 Paris (FR). **PATIENCE, Grégory** [FR/CA]; 107 Vivian Avenue, Town of Mount Royal, Quebec,

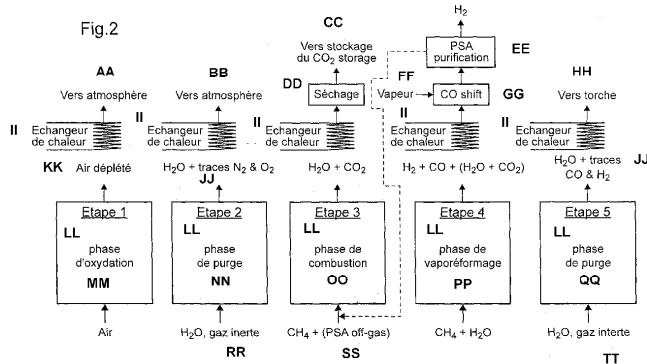
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING SYNTHESIS GASES

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION GAZ DE SYNTHESE

AA, BB To atmosphere
CC To CO₂ storage
DD Drying
FF Steam
HH To flare
II Heat exchanger
KK Depleted airLL Step
MM Oxidation phase
NN, QQ Purging phase
OO Combustion phase
PP Steam reforming phase
RR, TT inert gas(57) Abstract : The invention relates to a cyclic method for producing synthesis gases including: a first step comprising oxidation of an oxidizable solid bearing oxygen; a second purging step; a third step comprising combustion with CO₂ production; a fourth step comprising synthesis gas production; and a fifth purging step.(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé cyclique de production de gaz de synthèse comprenant : - une première étape d'oxydation d'un solide oxydable porteur d'oxygène; - une deuxième étape de purge; - une troisième étape de combustion avec production de CO₂; - une quatrième étape de production de gaz de synthèse; - une cinquième étape de purge.

WO 2011/104648 A1

LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Publiée :** — avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

PROCEDE DE PRODUCTION GAZ DE SYNTHESE5 **DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne un procédé de production de gaz de synthèse, notamment avec capture du CO₂, en boucle chimique.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

10 Les procédés de conversion des charges pétrolières nécessitent de grandes quantités d'hydrogène. Aujourd'hui, cet hydrogène est produit principalement par le procédé SMR (Steam Methane Reforming) qui génère de grandes quantités de CO₂, principal gaz à effet de serre.

Le procédé couramment utilisé pour la production d'hydrogène est donc le procédé SMR. Dans le procédé SMR, la chaleur nécessaire à la réaction de réformage à la vapeur est fournie par la combustion qui a lieu dans le four (en 15 présence d'air). A la sortie de ce four, les émissions de CO₂ sont donc nécessairement diluées.

Un autre procédé est également utilisé : il s'agit de l'auto-thermal Reforming. Dans ce cas, la chaleur nécessaire à la réaction de réformage à la vapeur est fournie 20 dans le réacteur par la combustion d'une partie du méthane à l'aide d'une injection d'oxygène pur ou d'air. Dans ce procédé, le CO₂ doit ensuite être séparé du gaz de synthèse si l'on veut produire de l'hydrogène. De plus, ce procédé nécessite de grande quantité d'oxygène.

L'utilisation de porteur d'O₂ dans des procédés mettant en œuvre des 25 circulations de solides pour produire des gaz de synthèses a aussi été proposée. Un tel procédé est schématiquement représenté à la figure 1. Ces procédés en lit circulant sont difficiles à mettre en œuvre, surtout à haute pression. De plus, la réaction n'est pas contrôlée dans le réacteur dit "fuel" où la réaction principale est la réaction d'oxydation partielle du combustible.

30 Le document WO-A-96/33794 décrit un procédé utilisant un réacteur à lit fixe exposé successivement à un gaz réducteur comme le méthane et à un gaz contenant de l'oxygène comme l'air. Le catalyseur est sélectionné parmi les couples Ag/AgO, Cu/CuO, Fe/FeO, Co/CoO, W/WO, Mn/MnO, Mo/MoO, SrSO₄/SrS, BaSO₄/BaS et des mélanges de ces derniers. Le transfert de chaleur par le porteur d'oxygène est mentionné, la chaleur dégagée lors de l'oxydation du métal pouvant 35 ainsi être utilisée pour des réactions endothermiques comme l'oxydation du gaz réducteur. L'hydrogène produit lors de la phase de réduction du solide est dilué avec

2

les autres produits des réactions se produisant dans le réacteur et notamment le CO, le CO₂ et l'H₂O. Afin d'éliminer le CO₂, il est proposé de rajouter en aval du réacteur, un deuxième réacteur en série contenant du CaO pouvant réagir avec le CO₂ pour former du CaCO₃ qui pourra être régénéré en CaO lors de la phase d'oxydation. Le

5 CO₂ étant alors dilué avec l'air déplété.

Le document WO-A-99/11591 décrit un procédé de réformage autothermal du méthane mettant en œuvre 2 réacteurs à lit fluidisé interconnectés entre lesquels circule un oxyde métallique. La chaleur générée lors de la réaction d'oxydation du métal est utilisée dans le deuxième réacteur pour permettre la réaction d'oxydation

10 partielle du méthane : $\text{CH}_4 + 2\text{MO}_{x+1} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + 2\text{MO}_x + \text{H}_2\text{O}$ mais également la réaction de réformage à la vapeur : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ dans le cas où de la vapeur est co-injectée avec le méthane dans le réacteur. Afin de pouvoir produire l'hydrogène à haute pression, l'ensemble des 2 réacteurs interconnectés doivent être à la même pression, ce qui oblige à compresser l'air à l'entrée du premier réacteur.

15 Afin de ne pas consommer trop d'énergie, il est proposé d'intégrer ce système dans une co-génération équipée d'une turbine à gaz où une partie du flux d'air compressé de la turbine est dérivé vers le réacteur d'oxydation du métal.

Le document WO-A-2008/036902 décrit un procédé similaire au procédé précédant mettant en œuvre un réacteur en lit fixe soumis successivement à une

20 étape d'oxydation puis une étape de réduction avec pour objectif de convertir un hydrocarbure en un mélange gazeux contenant CO+H₂. Le solide mis en œuvre ici correspond à l'une des 2 formules : (a) $\text{CexByB'zB''O}\delta$, où B = Ba, Sr, Ca, or Zr; B' = Mn, Co, or Fe; B'' = Cu; $0.01 < x < 0.99$; $0 < y < 0.6$; $0 < z < 0.5$; et $1 < \delta < 2.2$; (b) $\text{SrvLawBxB'yB''zO}\delta$, où B = Co or Fe; B' = Al or Ga; B'' = Cu; $0.01 < v < 1.4$; $0.1 < w < 1.6$; $0.1 < x < 1.9$; $0.1 < y < 0.9$; $0 < z < 2.2$; et $3 < \delta < 5.5$). Le document propose également une variante mettant en œuvre des réacteurs à lit fluidisés circulants.

25

Le document US6797253 propose une adaptation du procédé décrit dans le document WO-A-96/33794 afin de pouvoir convertir des gaz contenant de fortes concentrations d'H₂S. Le procédé décrit met en œuvre un réacteur à lit fixe subissant

30 plusieurs étapes successives durant lesquels les fronts de réactions progressent le long du réacteur. Durant la phase de réformage, le soufre se fixe sur le Nickel en formant NiS, le Nickel étant régénéré durant la phase de régénération par oxydation à l'air produisant NiO+SO₂.

Le document WO-A-00/00427 décrit un procédé produisant du gaz de synthèse

35 à partir de méthane et utilisant un lit d'oxyde métallique subissant successivement une phase de réduction et une phase d'oxydation. Le début du cycle de réduction du solide ne produisant pas instantanément du CO+H₂, il est proposé dans ce document

WO 2011/104648

PCT/IB2011/050553

3

de réaliser une recirculation des gaz produits initialement à l'entrée du réacteur en mélange avec le méthane, jusqu'à obtention de $\text{CO} + \text{H}_2$ dans le mélange gazeux de sortie.

Cependant, dans tous les procédés décrits ci-dessus, le CO_2 produit se trouve dilué et il est donc nécessaire de procéder à des étapes de séparation coûteuses pour récupérer le CO_2 .

L'invention a pour objet de remédier à cet inconvénient en fournissant un procédé de préparation de l'hydrogène (ou gaz de synthèse) avec une capture intrinsèque du CO_2 par la production d'effluents concentrés en CO_2 .

10 RESUME DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé cyclique de production de gaz de synthèse comprenant les étapes successives suivantes:

- une première étape d'oxydation d'un solide oxydable porteur d'oxygène et vecteur thermique ;
- 15 – une deuxième étape de purge ;
- une troisième étape de combustion avec production de CO_2 ;
- une quatrième étape de production de gaz de synthèse ;
- une cinquième étape de purge.

Selon un mode de réalisation, l'étape de production de gaz de synthèse est une étape de vaporéformage et le solide porteur d'oxygène est un catalyseur de la réaction de vaporéformage.

Selon un mode de réalisation, l'étape de combustion et/ou de vaporéformage est mise en œuvre avec du méthane.

Selon un mode de réalisation, l'étape de production de gaz de synthèse est une étape de gazéification.

Selon un mode de réalisation, l'étape de combustion et/ou de gazéification est mise en œuvre avec du charbon.

Selon un mode de réalisation, le procédé est mis en œuvre dans un lit fluidisé, de préférence en mode batch.

Selon un mode de réalisation, le solide est associé à un support thermiquement stable ou en mélange avec un tel support.

Selon un mode de réalisation, le solide contient un métal choisi dans le groupe consistant en Ni, W, Mn, Rh, Co, Sr, Ba, Pt, Fe, Cu, Mo, Pd, Ag, et leurs mélanges, de préférence Ni.

Selon un mode de réalisation, l'étape d'oxydation est conduite jusqu'à un degré d'oxydation supérieur à 0,8, de préférence inférieur à 0,99, avantageusement entre 0,9 et 0,98.

WO 2011/104648

PCT/IB2011/050553

4

Selon un mode de réalisation, l'étape de combustion est conduite jusqu'à un degré d'oxydation compris entre 0,4 et 0,2, de préférence entre 0,35 et 0,25, avantageusement environ 0,3.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre une étape de
5 réaction de water gas shift du monoxyde de carbone issu de la quatrième étape de production de gaz de synthèse en un mélange CO_2 et H_2 .

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre une étape de purification du H_2 , en particulier par adsorption modulée en pression.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre le recyclage du
10 CO_2 vers l'étape de combustion ; l'étape de combustion ayant de préférence la même durée que l'étape de production de gaz de synthèse.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre une étape de séchage des gaz issus de l'étape de combustion.

Selon un mode de réalisation, les étapes du procédé sont mises en œuvre
15 sensiblement à la même pression, de préférence à une pression de 1 à 150 bars, avantageusement de 20 à 100 bars.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre au moins une étape de récupération de chaleur à partir des effluents issus du réacteur.

Selon un mode de réalisation, le procédé est mis en œuvre de façon continue
20 dans une pluralité de réacteurs en parallèle.

Le procédé selon l'invention permet de produire de l'hydrogène, notamment à partir du méthane, avec une capture intrinsèque du CO_2 . Une fois séché, si besoin, le gaz issu de la phase de combustion est constitué uniquement de CO_2 ; celui-ci peut alors être compressé et envoyé vers un stockage sans aucun procédé
25 supplémentaire pour sa capture.

Dans l'invention, on sépare la réaction d'oxydation complète de celle de réformage à la vapeur.

L'invention est basée sur l'utilisation d'un même solide comme porteur d'oxygène, comme vecteur thermique et, dans le cas du vaporéformage, comme
30 catalyseur. La phase d'oxydation est fortement exothermique, elle génère la chaleur nécessaire à la réaction de SMR (phase 4) fortement endothermique. Cette chaleur est portée directement par le solide qui jouera le rôle de catalyseur en phase 4. Ce même solide permet également de transporter l'oxygène nécessaire à la phase 3 (combustion), ce qui permet de réaliser une combustion sans présence d'azote (N_2)
35 et donc de produire du CO_2 concentré.

L'invention se distingue de l'état de la technique par la division de la phase de réduction en 2 étapes : une étape durant laquelle la réaction de combustion complète

WO 2011/104648

PCT/IB2011/050553

5

est favorisée et une étape durant laquelle la réaction de vaporéformage est favorisée. Cette division permet d'obtenir d'une part un gaz de synthèse non pollué par du CO₂ et d'autre part du CO₂ concentré. Dans l'art antérieur, les réactions ne sont pas contrôlées et on se retrouve donc durant la réduction avec un mélange

5 CO₂/H₂O/CO/H₂.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La **Figure 1** représente de manière schématique un procédé selon l'état de la technique .

La **Figure 2** représente de manière schématique un mode de réalisation du
10 procédé selon l'invention.

La **Figure 3** représente de manière schématique le réacteur utilisé dans l'exemple 1.

La **Figure 4** représente les profils des effluents obtenus dans l'exemple 1.

La **Figure 5** représente de manière schématique le réacteur utilisé dans
15 l'exemple 2.

La **Figure 6** représente les profils des effluents obtenus dans l'exemple 2.

La **Figure 7** représente l'arrangement des réacteurs utilisé dans l'exemple 3

La **Figure 8** représente un schéma temporel de l'utilisation des réacteurs pour un cycle de 1500 secondes utilisé dans l'exemple 3.

20 DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit, en se référant à la **Figure 2**, qui décrit un procédé cyclique selon l'invention.

On entend dans l'invention par gaz de synthèse tout mélange de CO et de H₂,
25 notamment selon des ratios variant de 1:1 à 1:3.

Ce procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes.

Phase d'oxydation

La première étape est l'étape d'oxydation. Durant cette étape, le solide est oxydé. Le solide porteur d'oxygène peut notamment contenir un métal, dont l'oxyde est réductible, ou un dérivé soufré de ce métal, ce métal étant en particulier un
30 catalyseur de la réaction de vaporéformage. Le métal peut être présent seul dans la phase, ou éventuellement en mélange avec une autre espèce (un autre métal encore ou du soufre par exemple) dans cette phase, comme par exemple FeTiO₅. Des exemples de métaux sont les suivants : Ni, W, Mn, Rh, Co, Sr, Ba, Pt, Fe, Cu, Mo,
35 Pd et Ag, notamment Ni. Des couples possibles sont les suivants : Ni/NiO, Ag/AgO, Cu/CuO, Fe/FeO, Co/CoO, W/WO, Mn/MnO, Mo/MoO, SrSO₄/SrS, BaSO₄/BaS, de préférence Ni/NiO. De façon générale, on peut utiliser les solides qui sont décrits et

6

utilisés dans les documents de l'état de la technique visés supra, savoir WO-A-96/33794, WO-A-99/11591, WO-A-2008/036902, US6797253 et WO-A-00/00427. Un support inerte stable thermiquement peut être utilisé en mélange pour augmenter la capacité calorifique. Un exemple de support inerte stable thermiquement est l'alumine ou encore un spinelle Nickel-Alumine (NiAl_2O_4), ou encore de la silice Dans ce qui suit, la description est donnée en référence au couple Ni/NiO, mais il est entendu que celle-ci s'applique *mutatis mutandis* à tout couple solide, sous réserve des ajustements nécessaires quant aux conditions opératoires.

Un autre solide, utilisé pour sa capacité calorifique, peut être aussi mélangé avec le solide porteur d'oxygène. Un tel solide formant ballast thermique peut être de la silice, de l'alumine, ou encore du sable.

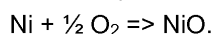
Le solide porteur d'oxygène peut représenter de 100 % à 1 %, de préférence de 60 à 5 %, de préférence de 30 à 10 %, du mélange final (que le solide porteur d'oxygène soit supporté ou simplement en mélange).

Le solide est de préférence mis en fluidisation par le gaz dans le réacteur afin de profiter avantageusement des propriétés d'homogénéités de solide dans les réacteurs à lit fluidisé. Bien que les lits fluidisés soient préférés, des lits fixes sont aussi possibles, de même que les lits transportés. Dans le cas des lits fluidisés, la taille et la distribution particulière des particules solides (que ce soit des particules de solide porteur d'oxygène, des particules de solide porteur d'oxygène supporté ou des mélanges avec un ballast thermique) sont choisies de façon connue par l'homme du métier pour avoir un lit fluidisé dans les conditions réactionnelles. A titre d'exemple, la d_{v50} des particules de Ni/NiO est compris entre 50 μm et 400 μm , de préférence entre 50 μm et 200 μm , notamment entre 70 et 150 μm . Les conditions du lit fluidisé sont un régime bullaire ou turbulent.

Les réacteurs opérant en lit fluidisé sont équipés de moyens conventionnels de distribution du gaz entrant, de moyens conventionnels de dépoussiérage des effluents gazeux et d'un conduit permettant l'appoint ou le soutirage de particules.

La vitesse superficielle du gaz pendant les différents cycles sera toujours maintenue en dessous de la vitesse minimum de transport de l'ensemble des particules catalytiques, afin d'éviter l'entraînement de celles-ci.

Durant la phase d'oxydation, le métal est oxydé selon la réaction suivante :



Cette réaction est, de façon connue en soi, exothermique. La température de la réaction d'oxydation est typiquement comprise entre 700°C et 1000°C. Durant cette phase, le solide emmagasine de la chaleur qui sera nécessaire ultérieurement lors de la réaction endothermique de vaporéformage.

WO 2011/104648

PCT/IB2011/050553

7

On nomme X le degré d'oxydation du solide à un instant t donné, défini comme suit :

$$X = \frac{m_{actual} - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}}$$

où m_{actual} est la masse à l'instant t du porteur d'oxygène dans sa forme partiellement oxydée, et où m_{ox} et m_{red} sont respectivement les masses du porteur d'oxygène dans ses formes complètement oxydée et complètement réduite.

La phase d'oxydation permet d'obtenir un degré d'oxydation tel que de préférence $X > 0.8$. De préférence, à la fin de la première phase d'oxydation, X n'est pas égal à 1, afin d'éviter une période d'activation du solide en début de phase de combustion. De préférence, X en fin de la phase d'oxydation est inférieure à 0,99, avantageusement inférieure à 0,98.

Le degré d'oxydation peut être mesuré de différentes façons. On peut procéder à une pesée par TGA (ThermoGravimetric Analysis) ou déterminer la teneur en oxygène par bilan massique. Cette dernière technique est celle préférée ; on connaît ce qui est alimenté et on connaît ce qui sort du réacteur. On peut alors déduire la quantité d'oxygène qui est fixée ou au contraire libérée par le solide dans le réacteur et en déduire alors son degré d'oxydation. Des prélèvements physiques de temps à autre peuvent aussi être envisagés.

Cette phase d'oxydation peut se réaliser à toute pression industriellement compatible, notamment une pression comprise entre 1 et 150 bars, de préférence de 20 à 100 bars. Avantageusement cette étape est mise en œuvre à une pression sensiblement identique à celle des étapes antérieures et postérieures.

La masse de solide, le débit et la durée sont adaptées pour obtenir une oxydation jusqu'au degré souhaité. En général, on fixe la masse de solide porteur d'oxygène, on fixe le débit (qui correspond aux besoins industriels) et on calcule alors la durée de la phase.

L'oxydant est typiquement l'air ; mais il est possible d'utiliser de l'oxygène éventuellement produit par un autre procédé disponible sur place. L'air qui a servi pour cette phase d'oxydation sort donc du réacteur sous forme déplété et est rejeté dans l'atmosphère ou utilisé à un autre endroit du procédé ou d'un autre procédé.

Phase de purge

La seconde étape est une étape de purge. Avant la phase de combustion, une phase de purge est en effet requise afin d'éviter tout contact direct entre l'air et le gaz combustible.

On pourra utiliser de la vapeur d'eau comme inerte ou encore de l'azote (air déplété) qui pourrait par exemple être produit par un autre réacteur en phase

8

d'oxydation ou encore du CO₂ qui pourrait par exemple être produit par un autre réacteur en phase de combustion ou provenir d'un stockage. Ce gaz de purge est caractérisé par sa teneur en O₂ sensiblement nulle.

Cette phase de purge peut se réaliser à toute pression industriellement compatible, notamment une pression comprise entre 1 et 150 bars, de préférence de 20 à 100 bars. Avantageusement cette étape est mise en œuvre à une pression sensiblement identique à celle des étapes antérieures et postérieures.

Phase de combustion

La troisième étape est la phase de combustion. Dans cette phase, un combustible est envoyé dans le réacteur et celui-ci sera oxydé sensiblement complètement à l'aide de l'oxygène porté par le solide porteur d'oxygène.

Le combustible peut être du méthane ou un autre hydrocarbure (de préférence gazeux dans les conditions de réaction), éventuellement en mélange avec le gaz résiduaire de la purification du gaz de synthèse par Pressure Swing Adsorption. Dans cette configuration, il est alors possible de capter 100 % du CO₂ de l'installation.

La durée est adaptée pour obtenir une combustion jusqu'au degré souhaité. La masse de solide porteur d'oxygène tant fixée (voir supra pour la phase d'oxydation par exemple), on fixe le débit (qui correspond aux besoins industriels) et on calcule alors la durée de la phase. Cette durée est telle qu'à la fin de cette étape, le degré d'oxydation du solide est en général compris entre 0,4 et 0,2, de préférence entre 0,35 et 0,25, avantageusement environ 0,3.

Cette étape est (légèrement) endothermique ou exothermique (par exemple dans le cas du Cu) en fonction de la nature du solide porteur d'oxygène. Pour le nickel, cette phase est légèrement endothermique.

La réaction principale durant cette phase est :



Le gaz produit contient essentiellement de l'H₂O et du CO₂. Après condensation de l'eau, le CO₂ peut être comprimé puis stocké.

Le gaz combustible peut être co-injecté avec une petite quantité de vapeur afin de limiter le dépôt de carbone sur le solide (phénomène connu sous le nom de coking, et qui peut entraîner la désactivation au moins partielle du porteur d'O₂).

Cette phase de combustion peut se réaliser à toute pression industriellement compatible, notamment une pression comprise entre 1 et 150 bars, de préférence de 20 à 100 bars. Avantageusement cette étape est mise en œuvre à une pression sensiblement identique à celle des étapes antérieures et postérieures.

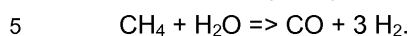
WO 2011/104648

PCT/IB2011/050553

9

Phase de production de gaz de synthèse

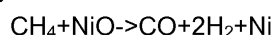
La quatrième phase est la phase de production de gaz de synthèse. Durant la phase de production de gaz de synthèse, le méthane est co-injecté à de la vapeur d'eau. La réaction principale est alors la réaction de réformage à la vapeur :



Cette réaction fortement endothermique est possible grâce à l'énergie emmagasinée par le solide dans la phase d'oxydation (et qui n'est que très faiblement consommé pendant la phase de combustion). Cette phase est arrêtée lorsque le solide est revenu à la température originale en début de la première phase 1.

10 Le gaz de synthèse produit peut passer à travers d'un réacteur de WGS (Water Gas Shift) (dont la réaction connue est $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) afin de maximiser la production d' H_2 . A la sortie de ce réacteur de conversion, le gaz de synthèse peut être purifié de façon classique dans un système PSA (Pressure Swing Adsorption ou adsorption modulée en pression) qui produira de l'hydrogène purifié et un gaz résiduaire contenant CO_2 , H_2 , CO et CH_4 (en général un tel gaz contient environ 50 % de CO_2 , environ 25 % de H_2 , environ 25 % de CO et des traces de CH_4). Un tel gaz dit « off-gaz », après purification pour en retirer l'hydrogène recherché, pourra être utilisé en mélange avec le combustible (notamment méthane) pour la phase 3.

15 Une réaction minoritaire peut aussi exister, le solide n'étant pas à un degré d'oxydation zéro ; cette réaction est cependant très minoritaire.



25 La durée de la phase (et les autres paramètres opératoires) est adaptée pour que la température finale du solide soit sensiblement égale à la température de départ lors de la première phase du procédé. De préférence, la durée de cette phase est adaptée pour être identique à la durée de la phase de combustion afin de permettre un retour aisé des gaz de queue du système de purification du gaz de synthèse vers un autre réacteur en phase de combustion.

Cette phase de production de gaz de synthèse peut se réaliser à toute pression industriellement compatible, notamment une pression comprise entre 1 et 150 bars, de préférence de 20 à 100 bars. Avantageusement cette étape est mise en œuvre à une pression sensiblement identique à celle des étapes antérieures et postérieures.

35 Selon un mode de réalisation, les durées des phases de combustion et de production de gaz de synthèse sont sensiblement identiques ; dans ce mode de réalisation, le gaz issu de la purification contenant le CO_2 est réinjecté dans la phase de combustion. Ce gaz de purification contient alors du CO_2 , et éventuellement du CO qui peut être converti aussi en CO_2 .

WO 2011/104648

PCT/IB2011/050553

10

Phase de purge

La cinquième phase est une étape de purge. Avant de revenir à la phase d'oxydation, une phase de purge est en effet requise afin d'éviter tout contact direct entre l'air et le gaz combustible.

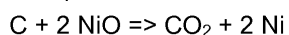
5 On pourra utiliser de la vapeur d'eau comme inerte ou encore de l'azote (air déplété) qui pourrait par exemple être produit par un autre réacteur en phase d'oxydation ou encore du CO₂ qui pourrait par exemple être produit par un autre réacteur en phase de combustion ou provenir d'un stockage. Ce gaz de purge est caractérisé par sa teneur en O₂ sensiblement nulle.

10 Cette phase de purge peut se réaliser à toute pression industriellement compatible, notamment une pression comprise entre 1 et 150 bars, de préférence de 20 à 100 bars. Avantageusement cette étape est mise en œuvre à une pression sensiblement identique à celle des étapes antérieures et postérieures.

15 Afin d'améliorer l'intégration thermique, un échangeur de chaleur peut être positionné sur la sortie des effluents du réacteur (pour toutes les étapes) afin de produire de la vapeur (nécessaire au système) et/ou de préchauffer les entrées de réacteur.

20 Dans une variante de l'invention, l'hydrocarbure gazeux est remplacé par un solide, le charbon. Les étapes 1, 2 et 5 sont identiques. Changent les étapes 3 et 4, respectivement maintenant de combustion et de gazéification.

L'étape de combustion est mise œuvre selon la réaction principale suivante :



Le CO₂ à l'issue de cette réaction est souvent en mélange avec de l'eau qui est utilisée comme vecteur de fluidisation.

25 L'étape de gazéification est mise en œuvre selon la réaction principale suivante :

$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + \text{H}_2.$$

Dans cette application, le métal réactif du solide n'a pas besoin d'avoir des propriétés de catalyse de la réaction de vaporéformage (qui n'est pas mise en œuvre), mais uniquement d'avoir un oxyde réductible.

30 Le solide est entraîné sous forme pulvérulente dans le lit de solide, en particulier la fluidisation peut s'effectuer par injection de vapeur d'eau (éventuellement mélangée avec du CO₂). La distribution de tailles de particules du charbon n'est pas critique, car le charbon, lorsqu'il est exposé à une température élevée, explose en de petites particules qui sont facilement fluidisées. Pour des
 35 raisons de cinétique, on préférera des particules de petites tailles, de préférence inférieures à 5 mm et de préférence inférieures à 500 μm.

WO 2011/104648

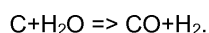
PCT/IB2011/050553

11

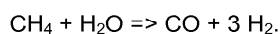
Les cendres produites sont gérées selon les techniques classiques dans l'art de la gazéification.

Dans le cas de l'utilisation du charbon, on ne mettra en général pas en œuvre de réaction de water gas shift (WGS) et produira avantageusement du gaz de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$.

Dans le cas du charbon, on produira alors du gaz de synthèse selon la réaction suivante :

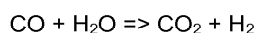


Dans le cas du réformage, on peut produire du gaz de synthèse selon la réaction suivante :

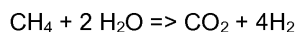


Dans le cas de la production de gaz de synthèse, la pression est notamment d'environ 80 bars.

Dans le cas du réformage, le CO produit peut être converti en CO_2 par la réaction de WGS selon :



Ainsi, globalement, une mole de méthane va donner quatre moles de H_2 selon la réaction globale suivante :



La production d'hydrogène est donc généralement mise en œuvre par réformage de méthane plutôt qu'avec du charbon qui conduit à moins d'hydrogène, le ratio hydrogène sur carbone étant en faveur du réformage de méthane.

Dans le cas de la production d'hydrogène, la pression est notamment d'environ 30 bars.

L'invention permet donc la production de gaz de synthèse qui peut ensuite être purifié pour conduire à de l'hydrogène, éventuellement avec une étape intermédiaire de WGS et une étape de purification.

Afin d'obtenir une production continue, plusieurs réacteurs en parallèle peuvent être utilisés, afin qu'il y en ait toujours au minimum un qui soit en phase de réformage. Un carrousel peut être prévu pour effectuer la rotation des réacteurs. Il est aussi possible de prévoir un réacteur avec un interne rotatif, les zones réactionnelles étant divisées en sections à l'intérieur du réacteur. De façon classique les réacteurs sont associés par un système de vannes (« manifolding »). La figure 7 représente un tel système de vannes mettant en œuvre 8 réacteurs. Compte tenu des différentes durées pendant les différentes étapes, on peut prévoir plusieurs réacteurs affectés à une étape particulière, avec un décalage des entrées/sorties au

WO 2011/104648

PCT/IB2011/050553

12

niveau des différents réacteurs. La figure 8 représente le décalage des réacteurs pour un cycle complet.

L'invention offre de nombreux avantages par rapport à l'état de la technique, outre ceux déjà indiqués supra.

5 Selon le mode de réalisation retenu, l'invention offre un ou plusieurs des avantages suivants :

- Le CO₂ est capté lors de la phase de combustion. Même par rapport à la gazéification, l'invention évite la génération de CO₂ dilué qui est généralement produit par la phase de combustion externe associée.
- 10 - Le recyclage du « PSA offgas » vers la phase de combustion. Ceci qui permet de capter l'intégralité du CO₂.
- L'utilisation de réacteur en lit fluidisé en mode batch. Dans ce mode batch il n'y a pas de solide circulant entre 2 réacteurs ayant des conditions d'opération différentes, mais le solide reste dans un seul et unique réacteur
- 15 dont les conditions d'opérations changent avec le temps. Ceci permet de maîtriser le niveau d'oxydation du solide. Les conditions d'homogénéité du solide dans ce type de réacteur permettent de s'assurer que toutes les particules ont le même degré d'oxydation, ce qui n'est pas le cas avec les lits fixes ou les lits fluidisés circulant.
- 20 - Le passage du mode combustion à réformage/gazéification se pilote par la maîtrise du degré d'oxydation, par exemple avec une valeur pivot de $X=0,3$.
- Le réacteur en mode batch permet une mise en pression aisée, ce que l'utilisation de réacteurs à lits fluidisés circulant ne permet pas. Ceci permet d'opérer les différentes phases et notamment celle de vaporéformage à
- 25 haute pression, ce qui permet de produire un gaz de synthèse (ou de l'hydrogène) à haute pression, directement utilisable dans l'unité industrielle.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1.

- 30 Dans cet exemple, on utilise un réacteur contenant 200 g de solide composé, en % en masse, de 60 % de NiO actif et 40 % de NiAl₂O₄ support en poudre d'un diamètre moyen de 200 µm. Le réacteur est constitué d'un tube de quartz de 4,6 cm de diamètre interne où le solide est mis en fluidisation par un distributeur de gaz situé en partie basse du réacteur et constituée d'une matrice poreuse de quartz fritté.
- 35 La température du réacteur est mesurée à l'aide d'un thermocouple plongé directement dans le lit de solide en fluidisation. Cette température a été régulée à 800°C dans l'exemple grâce à des coquilles chauffantes situées autour du réacteur.

13

Le solide est alors exposé à des cycles d'oxydation-réductions. Le combustible utilisé pour les réductions est un mélange de 10 % méthane dilué dans l'argon (gaz inerte) et la ré-oxydation est réalisée avec un mélange de 21.1 % d'oxygène dilué dans l'argon. Entre chaque cycle, de l'argon est envoyé dans le réacteur afin de le purger.

Les débits des gaz sont régulés par des régulateurs de débit et l'eau est injectée à l'aide d'une pompe. Avant d'entrer dans le réacteur, les gaz sont préchauffés à l'aide d'un échangeur constitué d'un lit de sable fluidisé dont la température est contrôlée et à travers lequel passe le tube d'alimentation du réacteur. L'eau injectée en amont est alors vaporisée avant d'entrée dans le réacteur.

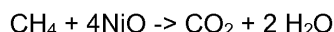
Le dispositif est représenté à la figure 3.

La composition des gaz (en %_{vol}) en sortie du réacteur durant une phase de réduction mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse.

La phase de réduction a été divisée en 2 étapes :

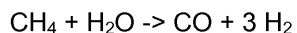
- de t=0 à t=100 min un débit de 600 Nml/min d'un mélange composé de 10 %_{vol} CH₄ + 90 %_{vol} Ar est envoyé au réacteur. Le degré d'oxydation initial est de 0,95, à la fin de cette étape il est de 0,3. Il s'agit de l'étape de combustion produisant du CO₂ et de l'H₂O
- de t=100 min à t=430 min, un débit de 600Nml/min d'un mélange composé de 9.2 %_{vol} CH₄ + 10 %_{vol} H₂O + 80.8 %_{vol} Ar est envoyé au réacteur. Il s'agit de l'étape de réformage produisant de l'H₂ et du CO.

Durant l'étape de combustion, l'analyse des gaz à la sortie montre bien que la réaction



est majoritaire. Les produits de réaction largement majoritaires sont CO₂ et H₂O.

Durant l'étape de réformage, l'analyse des gaz à la sortie montre bien que la réaction



est majoritaire. Les produits de réaction largement majoritaires sont H₂ et CO.

Le profil des gaz de sortie est donné à la figure 4.

Exemple 2 :

Dans cet exemple, on utilise un micro-réacteur contenant 200 mg de solide composé (en % en masse) de 60 % de NiO actif et 40 % de NiAl₂O₄ support en poudre d'un diamètre moyen de 200 µm. Le réacteur est constitué d'un tube de quartz de 4 mm de diamètre interne où le solide repose sur un bouchon de laine de verre placé au milieu du réacteur. Le lit de solide est traversé par du gaz de façon

14

descendante et se comporte donc comme un lit fixe. Le tube est placé dans un four dont la température est régulée à 800°C à l'aide d'un thermocouple placée à 10 mm au dessus de la poudre de catalyseur. Le solide est alors exposé à des cycles d'oxydation-réductions. Le combustible utilisé pour les réductions est un mélange de
 5 10 % méthane dilué dans l'argon (gaz inerte) et la ré-oxydation est réalisée avec un mélange de 21.1 % d'oxygène dilué dans l'argon. Entre chaque cycle, de l'argon est envoyé dans le réacteur afin de le purger.

Le dispositif est représenté à la figure 5.

La figure 6 montre la composition des gaz (en %_{vol}) en sortie du réacteur durant
 10 une phase de réduction mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse. Durant cette phase, le débit de gaz réducteur (90 %Ar+10 %CH₄) est contrôlé à 50 Nml/min. Avant de rentrer dans le réacteur, ce gaz est bullé à travers un récipient d'eau à température contrôlée afin de le saturer en eau à hauteur de 8 %_{vol}.

Le degré d'oxydation du solide, tel que défini précédemment, est calculé à
 15 l'aide de l'analyse des gaz de sortie par bilan massique et est également représenté sur la figure 6.

Le présent exemple permet de constater que le solide agit différemment suivant son degré d'oxydation :

- pour $X > 0.30$, la production de H₂O et CO₂ est favorisée, ce degré
 20 d'oxydation minimum sera utilisé pour l'étape de combustion.
- pour $X < 0.30$, la production de H₂ et CO est favorisée, ce degré d'oxydation maximum sera utilisé pour l'étape de vaporéformage.

La petite percée de méthane au début de l'injection est due au démarrage de l'expérience avec le solide oxydé à 100 % (ceci n'aurait pas été le cas si l'expérience
 25 avait démarré avec un degré d'oxydation de 95 % comme dans l'exemple précédent).

Exemple 3 :

Dans cet exemple, on utilise un ensemble de 8 réacteurs contenant chacun 216 tonnes d'un solide composé dans sa forme 100 % oxydée de 20 % en poids de NiO et de 80 % en poids de Al₂O₃. Ces réacteurs sont mis en œuvre grâce à un système
 30 de vannes tel que décrit sur la figure 7 permettant d'avoir à chaque instant 2 réacteurs en phase de reformage et 2 en phase de combustion. Le diagramme temporel du fonctionnement des 8 réacteurs est représenté sur la figure 8 pour un cycle complet de 1500 sec.

Durant toutes les phases, les réacteurs sont alimentés avec une pression
 35 d'entrée de 32 bar.

La durée de la phase de combustion est fixée à 375 secondes. Durant cette phase, chaque réacteur est alimenté avec un mélange contenant 25 % de CH₄, 14 %

WO 2011/104648

PCT/IB2011/050553

15

d'H₂, 12 % de CO et 49 % de CO₂, pour un débit de 2876 kmol/h. Ce mélange est constitué par le recyclage des gaz issus de la purification de l'hydrogène et d'un apport de méthane frais. La température d'alimentation est de 435°C. Au démarrage de la phase, la température initiale du solide de 1100°C et son degré d'oxydation est de 0,95. A la fin de la phase, la température du solide est de 975°C et son degré d'oxydation de 0,3. A la sortie du réacteur, les gaz ne contiennent que de l'H₂O et du CO₂. Ces gaz sont refroidis en passant par une chaudière de récupération produisant de la vapeur, puis séchés et le CO₂ produit (2476 kmol/h par réacteur) peut être dirigé vers un stockage géologique.

La phase de reformage démarre donc avec une température initiale de solide de 975°C et un degré d'oxydation de 0,3. La durée de cette phase est également fixée à 375 seconde afin d'avoir constamment 2 réacteurs en phases de reformage et 2 réacteurs en phases de combustion. Durant cette phase, les réacteurs sont alimentés avec un mélange contenant 47 % de CH₄ et 53 % de H₂O, pour un débit de 7525 kmol/h par réacteur. La température d'alimentation est de 223°C. A la fin de la phase, la température du solide est de 721°C. Le gaz de synthèse produit est refroidi en passant par une chaudière de récupération produisant de la vapeur, puis saturé en vapeur avant d'être envoyé dans un réacteur de CO-Shift. Le gaz riche en H₂ sortant de ce réacteur sera séché et purifié. La production d'hydrogène en découlant est de 6298 kmol/h par réacteur soit 12596 kmol/h en continu car seulement 2 réacteurs sont en phases de reformage simultanément. Durant cette phase, le degré d'oxydation reste à 0,3.

En fin de phase de reformage les réacteurs sont purgés avec de la vapeur à 250°C durant 50 seconde pour un débit de 7000 kmol/h par réacteur. La température du solide descend alors jusqu'à 713°C. Le gaz de purge produit est refroidi en passant par une chaudière de récupération produisant de la vapeur, puis l'eau est condensée et les gaz non condensables sont envoyés vers la purification du gaz de synthèse.

Durant la phase d'oxydation, les réacteurs sont alimentés avec de l'air comprimé à 32 bar et une température de 529°C. Chaque réacteur est alimenté avec un débit de 4956 kmol/h d'air durant 650 secondes. Au démarrage de la phase, la température initiale du solide de 713°C et son degré d'oxydation est de 0,3. A la fin de la phase, la température du solide est de 1113°C et son degré d'oxydation de 0,95. A la sortie du réacteur, l'air déplété est refroidi en passant par une chaudière de récupération produisant de la vapeur, puis détendu au travers d'une turbine permettant de produire l'électricité nécessaire à la compression de l'air en amont des réacteurs.

A la fin de phase de reformage et avant une nouvelle phase de combustion, les réacteurs sont purgés avec de la vapeur à 250°C durant 50 secondes pour un débit de

WO 2011/104648

PCT/IB2011/050553

16

6000 kmol/h par réacteur. La température du solide retombe alors à 1100°C, température initiale de la prochaine phase de combustion. Le gaz de purge produit est refroidi en passant par une chaudière de récupération produisant de la vapeur, puis envoyé à l'atmosphère.

- 5 Ainsi, l'arrangement de ces 8 réacteurs selon le cycle décrit permet de produire en continu 25,39 t/h d'H₂ (12596 kmol/h) en capturant 100 % des émissions de CO₂ liées au procédé, soit 217,98 t/h de CO₂ (4952 kmol/h). De plus, l'utilisation de chaudières de récupération permet de produire la vapeur nécessaire au procédé et d'être en plus excédentaire en moyenne de 55 t/h de vapeur à 32 bar et 250°C.

10

REVENDEICATIONS

1. Procédé cyclique de production de gaz de synthèse comprenant les étapes successives suivantes:
 - une première étape d'oxydation d'un solide oxydable porteur d'oxygène et vecteur thermique;
 - une deuxième étape de purge ;
 - une troisième étape de combustion avec production de CO₂ ;
 - une quatrième étape de production de gaz de synthèse ;
 - une cinquième étape de purge.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de production de gaz de synthèse est une étape de vaporéformage et le solide porteur d'oxygène est un catalyseur de la réaction de vaporéformage.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape de combustion et/ou de vaporéformage est mise en œuvre avec du méthane.
4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de production de gaz de synthèse est une étape de gazéification.
5. Procédé selon la revendication 1 ou 4, dans lequel l'étape de combustion et/ou de gazéification est mise en œuvre avec du charbon.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, mis en œuvre dans un lit fluidisé, de préférence en mode batch.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le solide est associé à un support thermiquement stable ou en mélange avec un tel support.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le solide contient un métal choisi dans le groupe consistant en Ni, W, Mn, Rh, Co, Sr, Ba, Pt, Fe, Cu, Mo, Pd, Ag, et leurs mélanges, de préférence Ni.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape d'oxydation est conduite jusqu'à un degré d'oxydation supérieur à 0,8, de préférence inférieur à 0,99, avantageusement entre 0,9 et 0,98.

18

- 10.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape de combustion est conduite jusqu'à un degré d'oxydation compris entre 0,4 et 0,2, de préférence entre 0,35 et 0,25, avantageusement environ 0,3.
- 5 **11.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, comprenant en outre une étape de réaction de water gas shift du monoxyde de carbone issu de la quatrième étape de production de gaz de synthèse en un mélange CO₂ et H₂.
- 10 **12.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, comprenant en outre une étape de purification du H₂, en particulier par adsorption modulée en pression.
- 13.** Procédé selon la revendication 11 ou 12, comprenant en outre le recyclage du CO₂ vers l'étape de combustion ; l'étape de combustion ayant de préférence la même durée que l'étape de production de gaz de synthèse.
- 15 **14.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, comprenant en outre une étape de séchage des gaz issus de l'étape de combustion.
- 20 **15.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, dans lequel les étapes du procédé sont mises en œuvre sensiblement à la même pression, de préférence à une pression de 1 à 150 bars, avantageusement de 20 à 100 bars.
- 16.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, comprenant en outre au moins une étape de récupération de chaleur à partir des effluents issus du réacteur
- 25 **17.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, mis en œuvre de façon continue dans une pluralité de réacteurs en parallèle.

1/8

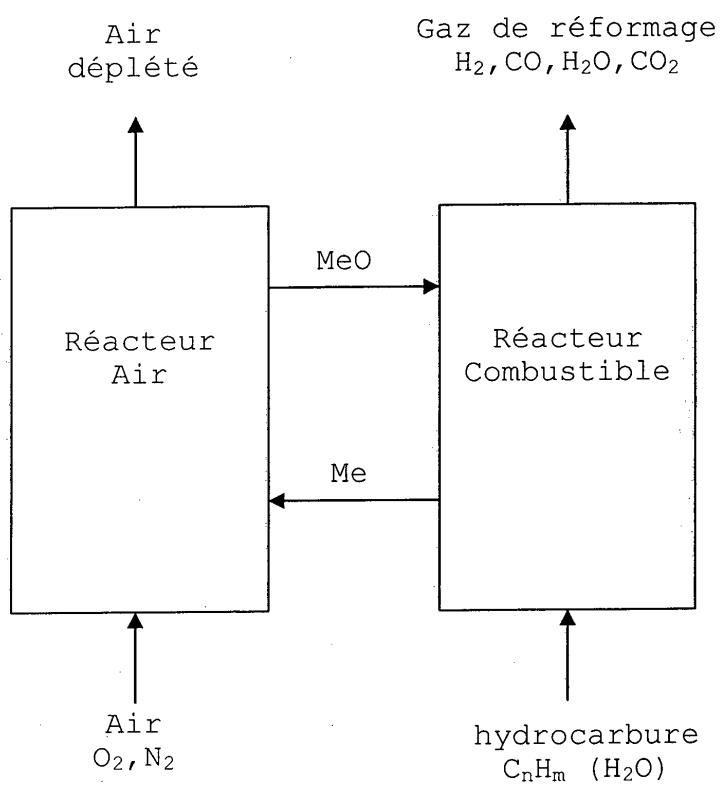


Fig.1

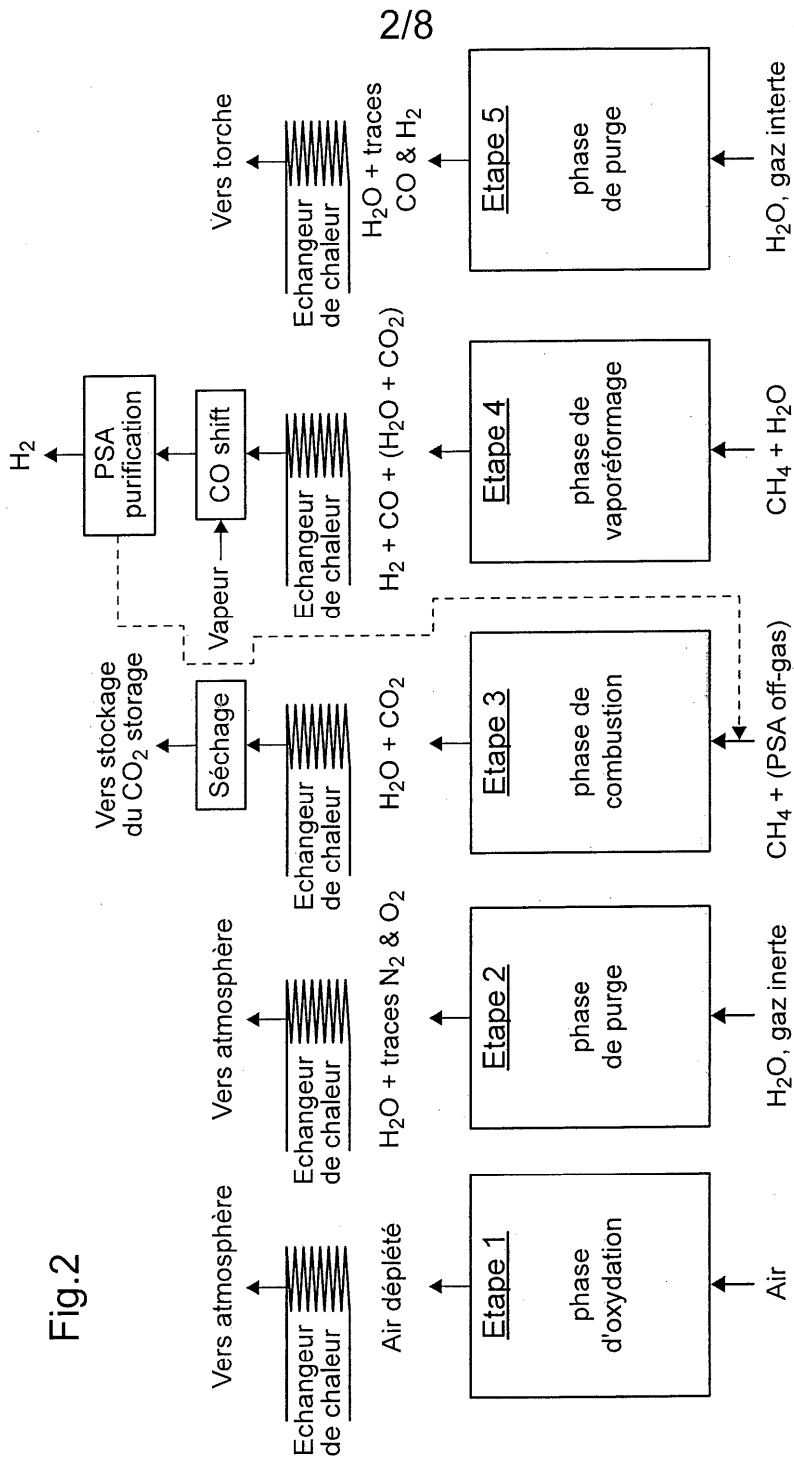
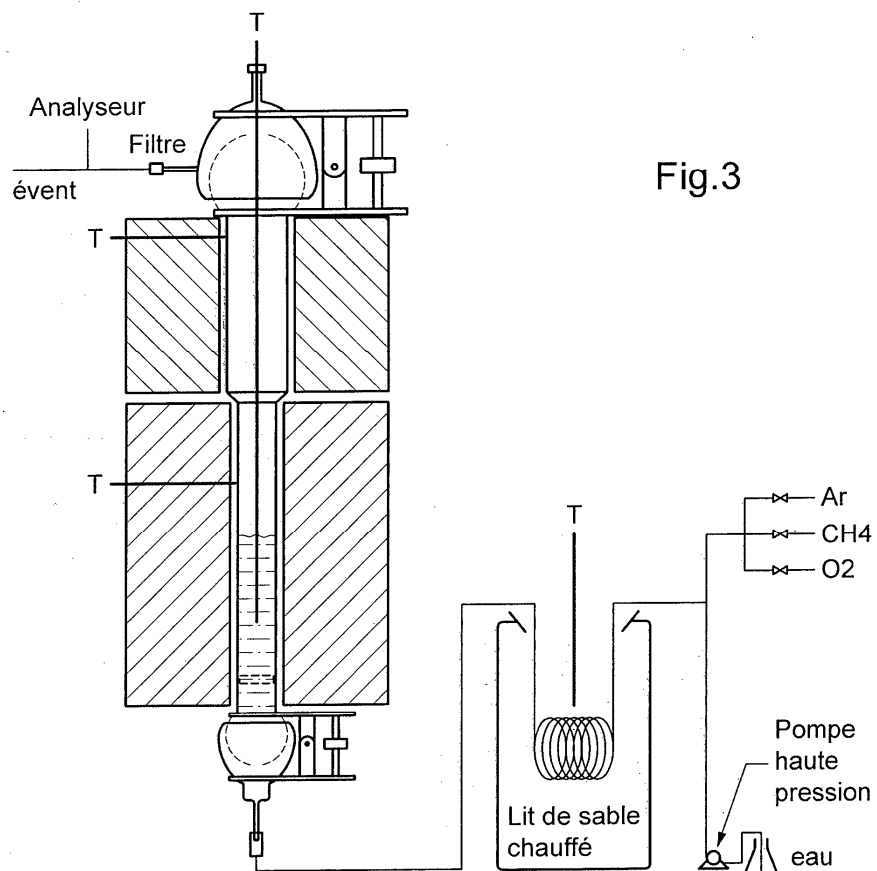
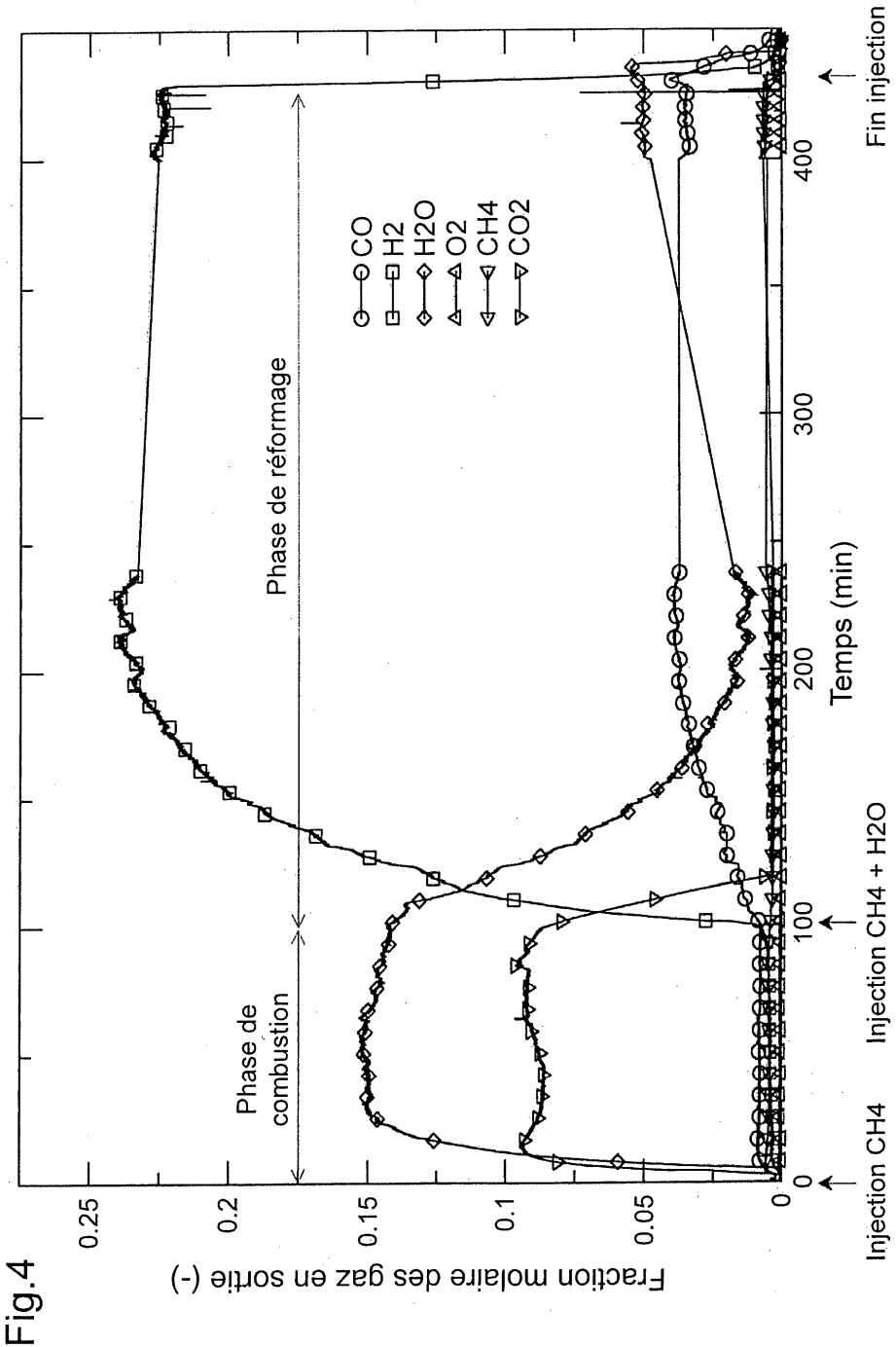


Fig.2

3/8

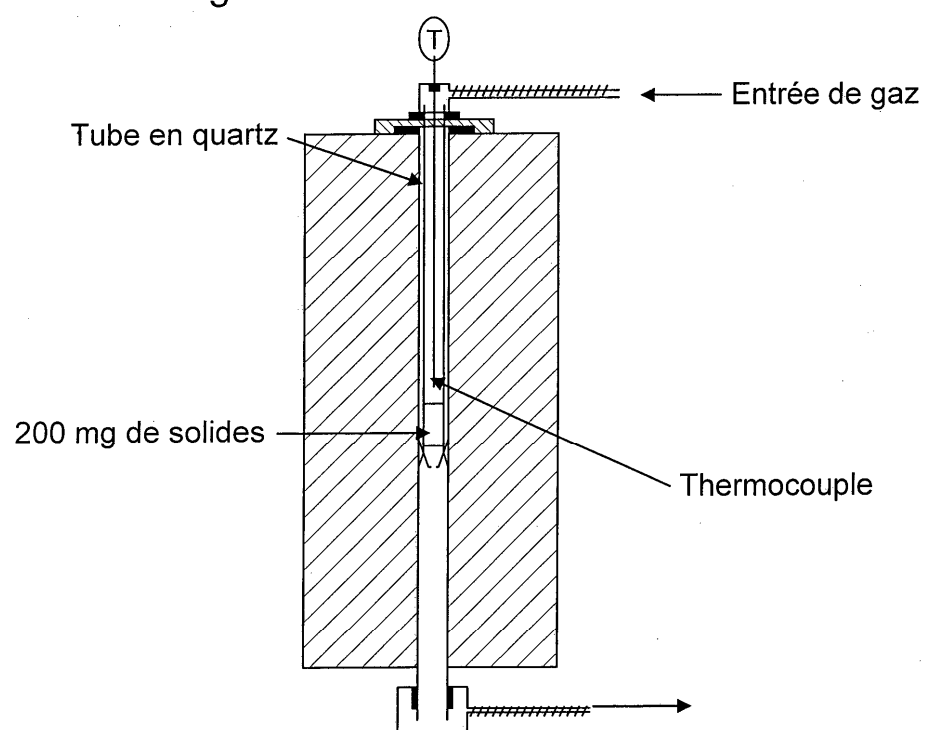


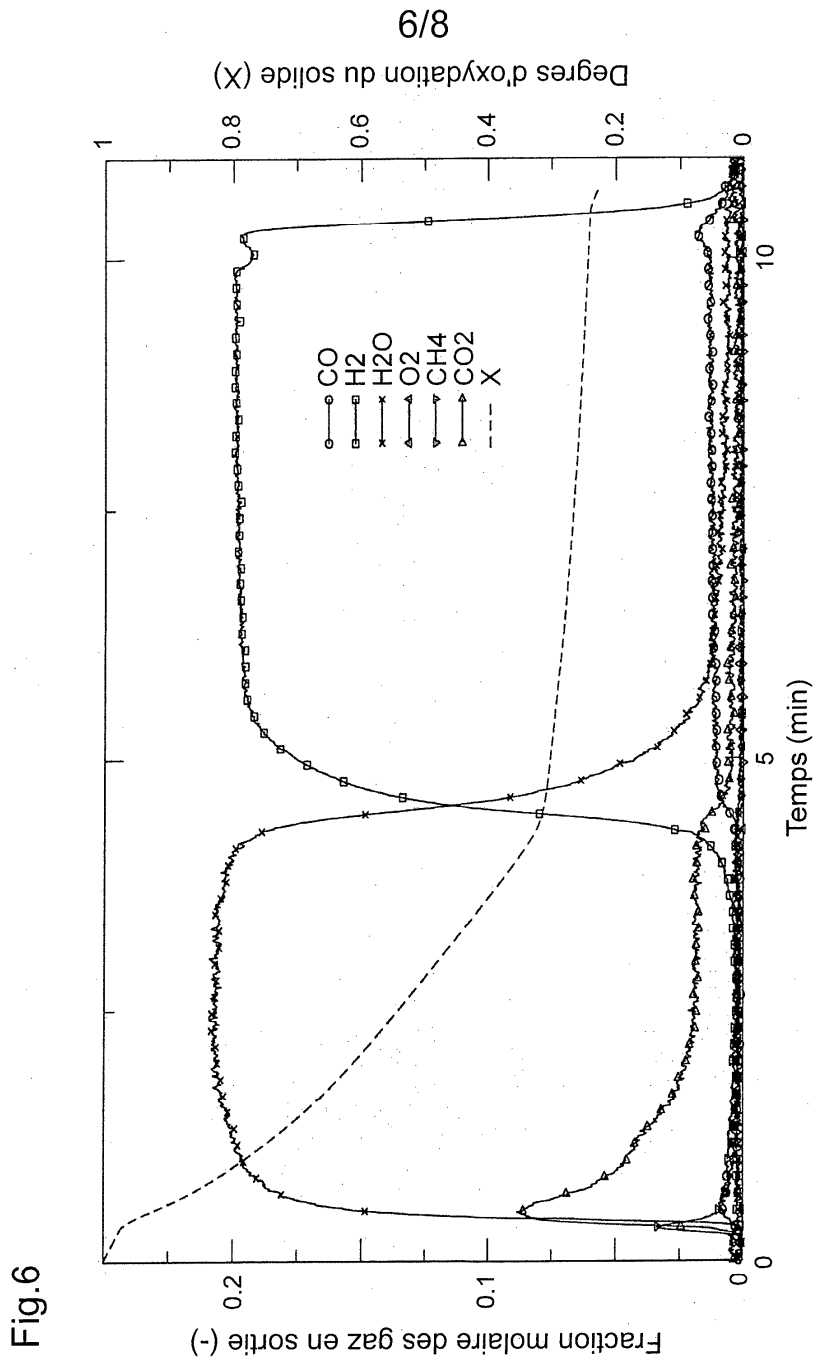
4/8



5/8

Fig.5





7/8

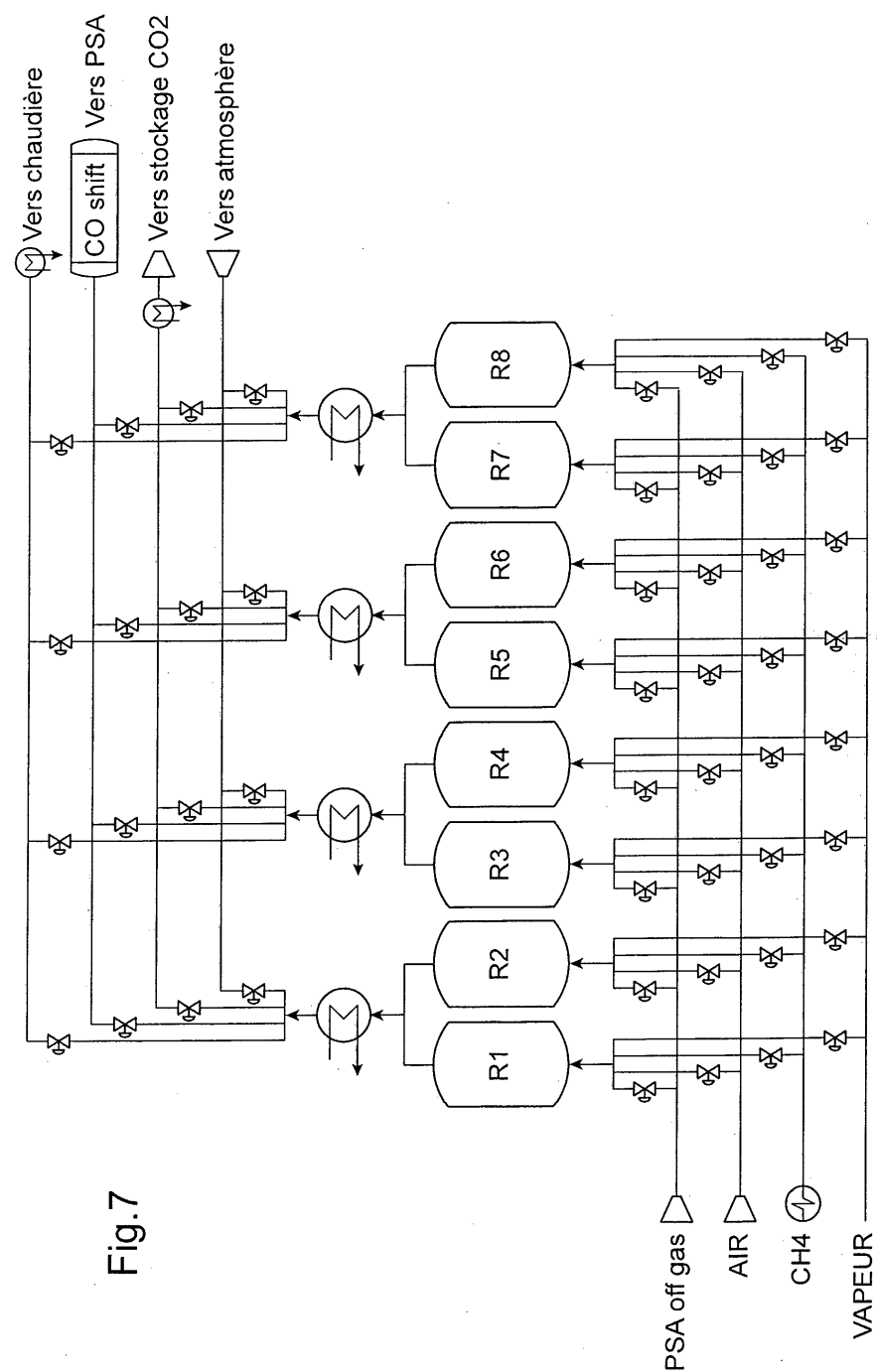
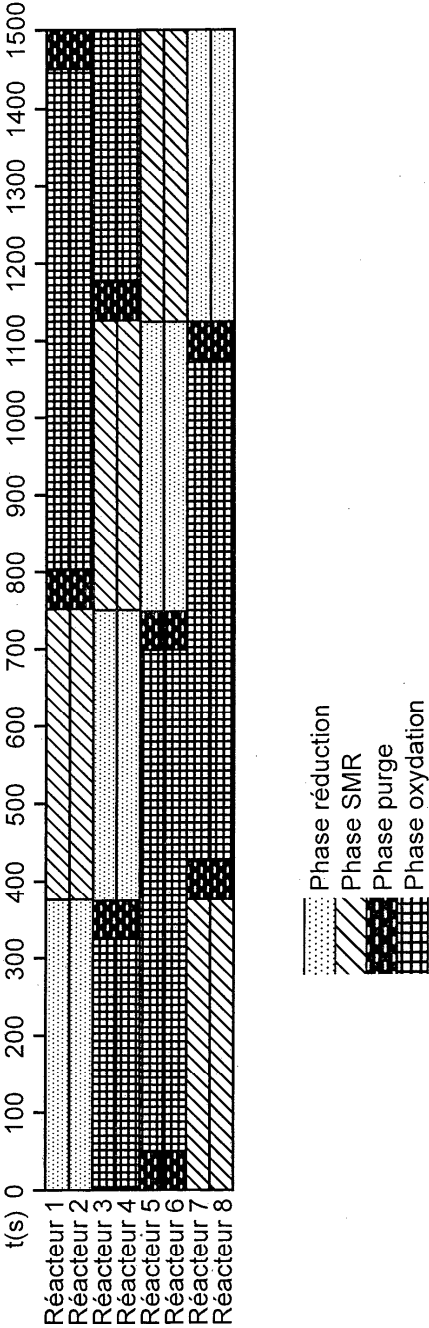


Fig.7

8/8

Fig.8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2011/050553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B3/38 C01B3/42 C01B3/44 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE DIEGO L F ET AL: "Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH LNKD-DOI:10.1016/J.CEJ.2008.06.004, vol. 144, no. 2, 15 October 2008 (2008-10-15), pages 289-298, XP025468199, ISSN: 1385-8947 [retrieved on 2008-06-13]	1-3, 6-10, 15-17
Y	abstract page 289, right-hand column, line 15 - line 17 section 2 "Experimental" table 1 Section 3 "Results and discussion" figures 6(a),13(b) -/--	11-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 April 2011		06/05/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Harf-Bapin, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2011/050553

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>-----</p> <p>LEION H ET AL: "Solid fuels in chemical-looping combustion using a NiO-based oxygen carrier", CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN, PART A, INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS, XX LNKD- DOI:10.1016/J.CHERD.2009.04.003, vol. 87, no. 11, 1 November 2009 (2009-11-01), pages 1543-1550, XP026694587, ISSN: 0263-8762 [retrieved on 2009-05-21]</p>	1,4-8, 15-17
Y	<p>Section 2 "Experimental"</p> <p>Section 4 "Results"</p> <p>table 1</p> <p>figure 5</p>	11-14
Y	<p>-----</p> <p>RYDEN ET AL: "Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB LNKD- DOI:10.1016/J.IJHYDENE.2005.12.003, vol. 31, no. 10, 1 August 2006 (2006-08-01), pages 1271-1283, XP005498646, ISSN: 0360-3199</p>	11-14
A	<p>section 3 "Description of the proposed process"</p> <p>figure 3</p> <p>-----</p>	1-3,6-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2011/050553

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B3/38 C01B3/42 C01B3/44 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE DIEGO L F ET AL: "Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH LNKD-DOI:10.1016/J.CEJ.2008.06.004, vol. 144, no. 2, 15 octobre 2008 (2008-10-15), pages 289-298, XP025468199, ISSN: 1385-8947 [extrait le 2008-06-13]	1-3, 6-10, 15-17
Y	abrégé page 289, colonne de droite, ligne 15 - ligne 17 section 2 "Experimental" tableau 1 Section 3 "Results and discussion" figures 6(a),13(b) -/--	11-14
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 21 avril 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/05/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Harf-Bapin, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2011/050553

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>-----</p> <p>LEION H ET AL: "Solid fuels in chemical-looping combustion using a NiO-based oxygen carrier", CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN, PART A, INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS, XX LNKD- DOI:10.1016/J.CHERD.2009.04.003, vol. 87, no. 11, 1 novembre 2009 (2009-11-01), pages 1543-1550, XP026694587, ISSN: 0263-8762 [extrait le 2009-05-21]</p>	1,4-8, 15-17
Y	<p>Section 2 "Experimental"</p> <p>Section 4 "Results"</p> <p>tableau 1</p> <p>figure 5</p>	11-14
Y	<p>-----</p> <p>RYDEN ET AL: "Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB LNKD- DOI:10.1016/J.IJHYDENE.2005.12.003, vol. 31, no. 10, 1 août 2006 (2006-08-01), pages 1271-1283, XP005498646, ISSN: 0360-3199</p>	11-14
A	<p>section 3 "Description of the proposed process"</p> <p>figure 3</p> <p>-----</p>	1-3,6-10

ANNEXE 2 : Modes opératoires développés pour la préparation des porteurs d'oxygène

Les modes opératoires présentés ici sont issus d'une optimisation de procédures générales trouvées dans le livre *Catalyst Preparation : Science and Engineering*. Les produits utilisés, les pH, les temps et les méthodes ont été spécialement choisis, développés et optimisés au cours de ce doctorat.

La première procédure explique la préparation d'environ 10 g de porteur par imprégnation à humidité naissante. La deuxième détaille les étapes mises au point pour une coprecipitation de l'oxyde métallique et du support.

1 - Procédure pour imprégnation à humidité naissante (*Incipient wetness impregnation*)

Matériel :

flacon 20 ml et bouchon

agitateur en verre

béchers 200ml

burette graduée de 50ml remplie de soude

pipette pasteur + poire

four de séchage

four de calcination

creusets en alumine

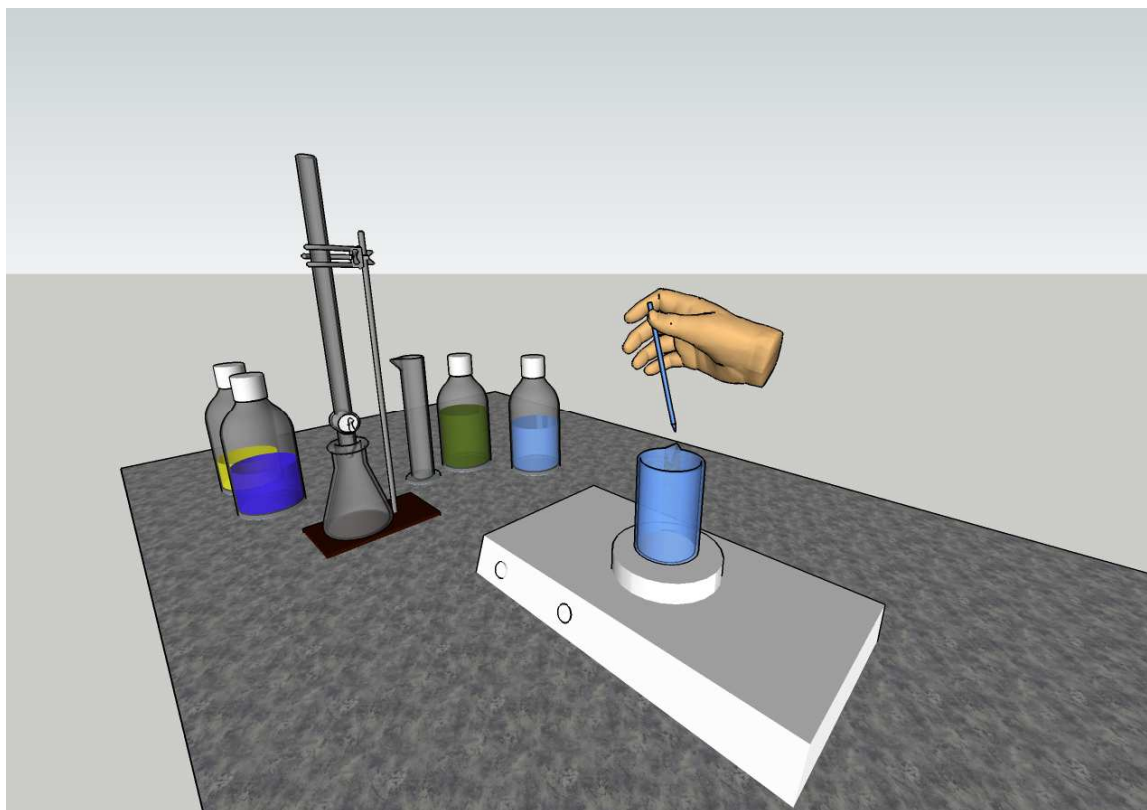


Figure A-1 : Illustration de la préparation par imprégnation à humidité naissante

Réactif ou produits chimiques

eau grade HPLC

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)

$\text{CuO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)

Alumine, Acros

Manipulations

- Préparer la solution du précurseur dans un flacon – le volume total doit être égal au volume des pores. Pour la préparation du bimétal, on se fixera sur le moins soluble des deux sels i.e. calcul sur Cu et Fe d'après la solubilité du nitrate de cuivre (anhydre). La solution saturée permettra de préparer le catalyseur le plus chargé. On atteint alors la limite de cette technique d'imprégnation, le volume total de solution étant limité. L'eau sera ajoutée à la burette.
- la solution est agitée manuellement après fermeture du flacon par son bouchon

- La solution est ajoutée au goutte à goutte sur le support séché au préalable. (environ 1ml/g d'alumine) dans un bécher. On essaiera au maximum d'agiter manuellement pour homogénéiser l'ajout grâce à un agitateur en verre.
- Le tout est séché 24h à 110°C.
- le solide séché est transféré dans un creuset en alumine
- Calcination = 4h à 600°C dans un four prévu à cet effet

Procédure pour la coprecipitation:

Matériel :

pH-mètre

agitateur en verre

agitateur magnétique

béchers 200 ml

bain de glace

burette graduée de 50ml

filtre Büchner

fiolle à vide

four de séchage

four de calcination

creuset en alumine

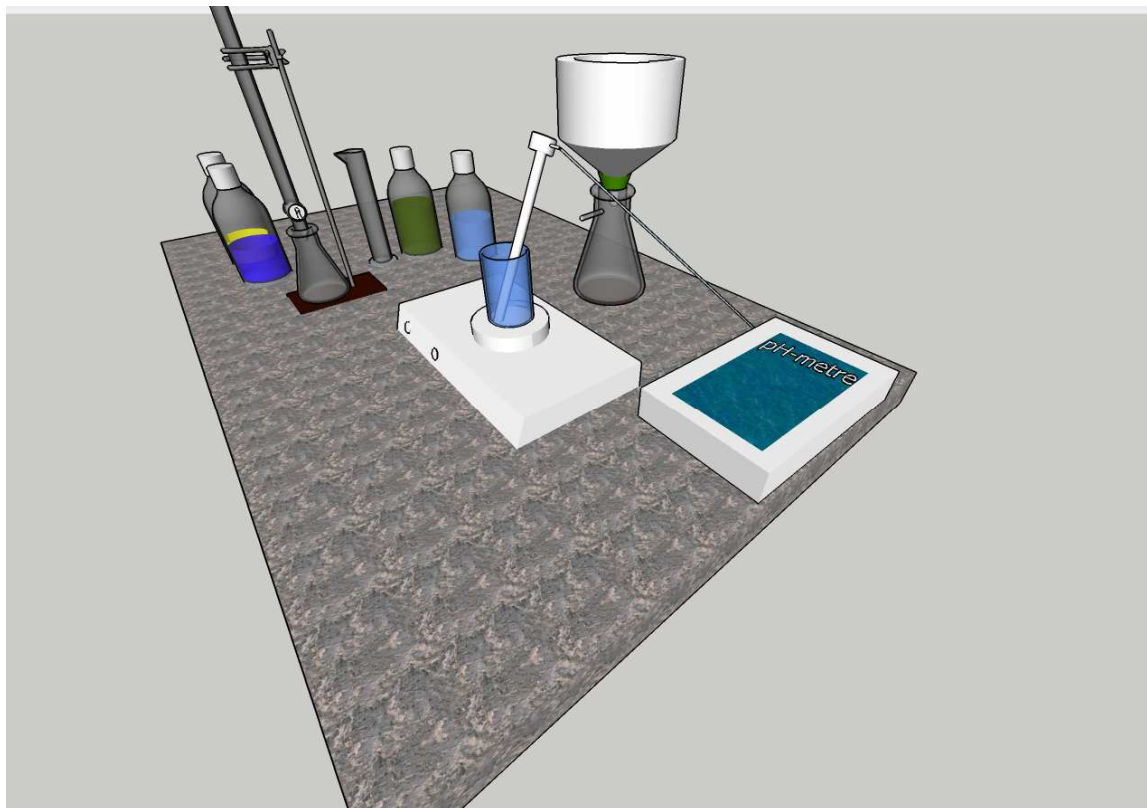


Figure A-2 : Illustration de la préparation par imprégnation à humidité naissante

Réactif ou produits chimiques

eau grade HPLC

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)

$\text{CuO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)

soude 3N

Manipulations

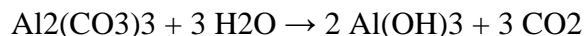
- Préparer les masses nécessaires des précurseurs + sel du support dans un bécher de 200 ml
- dissoudre dans un minimum d'eau sous agitation magnétique (50 ml sont en général suffisants)
- ajouter Na_2CO_3 en excès pour faire précipiter les sels sous agitation - (dans un bain eau glace pour maximiser la précipitation) – un minimum de 10g est nécessaire (attention solubilité de $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 33\%$ massique environ a 20°C)
- contrôler le pH grâce à une sonde pH- métrique et l'ajuster entre 7 et 8 avec de la soude à 3M – le pH de départ est généralement de l'ordre de 0.7 à 1 pour les précurseurs à base de fer et de l'ordre de 1 à 2 pour ceux à base de cuivre.
- laisser réagir une dizaine de minutes (ou plus)
- rincer les parois avec de l'eau glacée
- filtrer sur Buchner
- laver le gâteau avec eau froide (eau maintenue dans un bain eau glace)
- ajouter eau froide pour laver – noter les volumes d'eau
- re-filtrer – relaver si besoins (contrôle pH – on ciblera le pH de l'eau pure)
- sécher à 120° pendant 12h
- relaver avec 100 ml d'eau froide (répéter l'opération si besoin)
- laisser décanter
- enlever le surnageant et filtrer sur Buchner (contrôle de la couleur du filtrat ainsi que son pH)
- sécher 24h
- calciner 950°C 2h

Le support : Alumine

$\rho_p = 2450 \text{ g/ml}$ (dans fiole 10ml)

Porosité alumine = 0.7 ml/g (sur 1g)

Aluminum carbonate is an unstable compound, decomposing to aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and carbon dioxide (CO_2):



Solubilités des précurseurs à 25°C , à pH 7

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 125\text{g}/100\text{g eau}$

$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 = 138$$

$$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 74$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 21.5$$

$$\text{Cu}(\text{CO}_3) = 0.0001462$$

$$\text{Fe}(\text{CO}_3) = 0.00006554$$

$$\text{Al}(\text{OH})_3 = 0.0001$$

References :

Fierro, J.L.G., Homs, N., Ramirez, P., Sueiras, J., 1984. Activation of dinitrogen molecule on the surface of iron (or ruthenium) based catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 24, 179-182.

Son, S.R., Go, K.S., Kim, S.D., 2008. Thermogravimetric Analysis of Copper Oxide for Chemical-Looping Hydrogen Generation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 380-387.

ANNEXE 3 : Étude de la fluidisation du NiO/NiAl₂O₄

Certains nombres et corrélations utiles par la suite sont énumérés ci-dessous.

- Nombre de Reynolds de la particule Re_p :

$$Re_p = \frac{d_p * U_g * \rho_g}{\mu_g}$$

Nombre de Reynolds en tube vide Re :

$$Re = \frac{d * U_g * \rho_g}{\mu_g}$$

La vitesse est donnée par des relations différentes suivant la valeur de Re_p . L'écoulement du gaz est de type laminaire si $Re_p < 6$. On obtient donc la vitesse minimum de fluidisation suivant deux relations différentes :

$$\text{Pour } Re_p < 6 : U_{mf} = \frac{1}{160} * \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)} * \frac{g * d_p^2 * (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g}$$

Pour $Re_p > 6$, U_{mf} est la solution de :

$$\frac{1.8 * \rho_g}{\varepsilon^3 * d_p} U_{mf}^2 + \frac{160 * \mu_g * (1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 * d_p^2} U_{mf} - g * (\rho_p - \rho_g) = 0$$

- Caractérisation de la fraction de vide dans le lit fluidisé

Pour caractériser la fraction de vide comme une fonction de la vitesse des gaz et des particules, le drift flux model développé par Patience et al. [54] a été utilisé :

$$\varepsilon = \varepsilon_{mf} + \frac{(U_g - U_{mf})(1 - \varepsilon_{mf})}{C_0(U_g - U_{mf} + \frac{U_p}{1 - \varepsilon_{mf}}) + U_b}$$

où U représente les vitesses superficielles, C_0 est le coefficient de distribution caractérisant la déviation depuis le modèle de conditions d'écoulement idéal et U_b la vitesse des bulles (proche de la vitesse terminale d'entraînement des particules)

$$U_p = \frac{Gs}{\rho_p(1-\varepsilon_{mf})} \quad \text{où } Gs = \text{débit massique de solide par unité de surface (kg/m}^2\text{.s)}.$$

$$U_b = 0.711(gd_b)^{1/2} \quad \text{avec} \quad d_b = a(U_g - U_{mf})^{0.5},$$

a étant un paramètre dépendant de la nature du distributeur.

dans le cas d'un lit bouillonnant, le solide reste dans le lit et on néglige les pertes, alors $G_s = 0$.

C_0 approche 1 quand le profil de concentration radial est plat (varie de 1 à 1,5). Dans une première approche, ce paramètre sera donc fixé à 1.

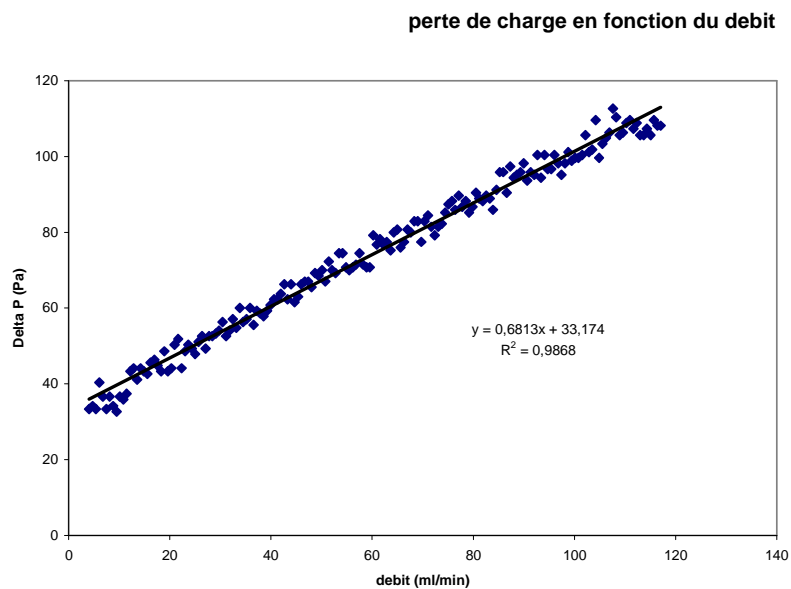


Figure A-3 : perte de charge dans le réacteur vide

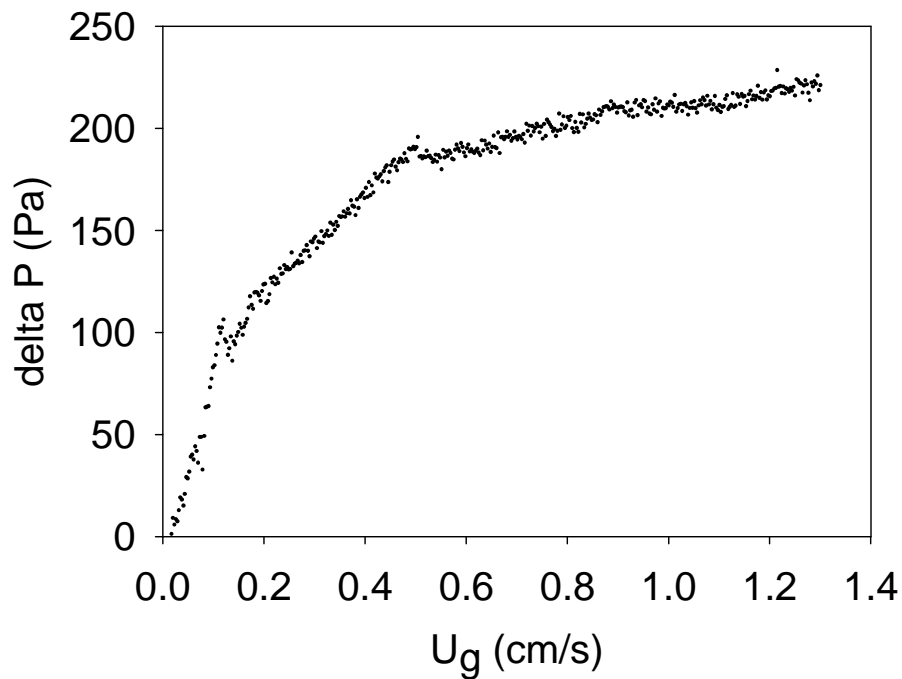


Figure A-4 : Évolution de la perte de charge à travers le lit en fonction de la vitesse linéaire des gaz

Résultats

- Vitesse minimale de fluidisation U_{mf} et porosité du lit

Tous les résultats montrent le même comportement de l'élévation du lit vis-à-vis du débit de gaz. À partir de U_{mf} et pour les quelques mesures qui suivent, l'élévation du lit est linéaire. Ensuite, les courbes s'aplatissent plus ou moins suivant qu'il s'agit de la valeur minimale, moyenne ou maximale.

D'une façon générale, les valeurs de l'élévation minimale du lit tendent vers un plateau horizontal. La courbe des valeurs moyennes s'aplatit également, mais moins rapidement, alors que la courbe de valeurs maximales semble au contraire diverger ou au mieux être linéaire sur la partie terminale.

Pour les expériences réalisées plus haut qu'à température ambiante, le débit de gaz U_g a été corrigé. De même la viscosité et la densité du gaz ont été adaptées à la température relevée au centre du lit.

Pour faire « fitter » le modèle de l'équation, aux données expérimentales, le paramètre a de l'équation relative à la taille des bulles a été ajusté. De même, les paramètres U_{mf} et ε_{mf} ont été ajustés. La variation sur ces deux derniers paramètres n'est pas conséquente vis-à-vis des valeurs expérimentales. Ajoutons que l'incertitude expérimentale est assez grande (voir ci-dessus) ce qui permet de jouer sur ces deux paramètres afin d'optimiser la concordance des valeurs.

Dans notre cas G_s est posé à 0, le terme U_p ne sera pas calculé.

On retrouve alors dans le tableau 3 les valeurs trouvées des paramètres ajustés :

Tableau 1 : paramètres pour le modèle d'évaluation de la fraction de vide – comparaison avec les valeurs expérimentales

Test	a	U_{mf} - modèle	ε_{mf} - modèle	U_{mf} expérimental (m/s)	ε_{mf} expérimental
Marion @ 25°C	0.09	0.01	0.42	0.019	0.43
Marion @ 240°C	0.1	0.02	0.41	0.026	0.41

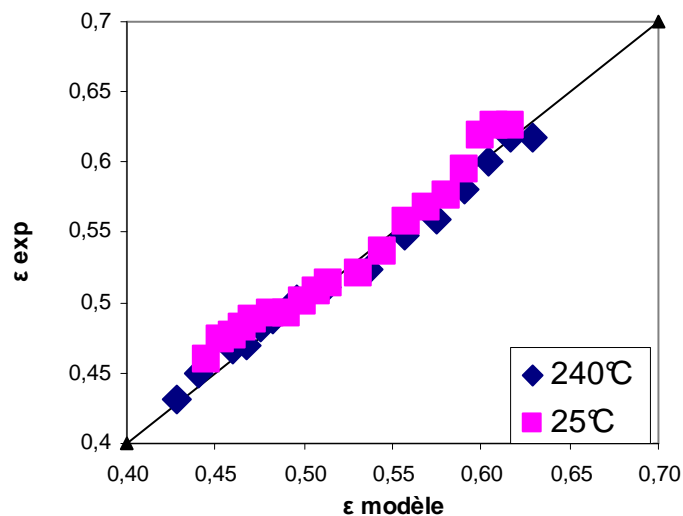


Figure A-5 : Comparaison ε expérimentale et modèle pour le porteur Marion à 25 et 240°C

ANNEXE 4 : Étude de la DTS

Le nombre de réacteurs en série est trouvé d'après l'équation de la DTS pour n-réacteurs de même volume en série :

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)!\tau_i^n} \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right)$$

Code Matlab :

```
clear
clc
clf

%-----
% Le programme détermine le nombre de RPAC pour un switch de l'argon 100%
% vers 10% H2 dans Ar. D'après la courbe F(t) on détermine la courbe E(t).
% Les données sont Smoothées puis comparées au modèle N-RPAC en série.
% Les données exp viennent du MS.
% Spécialement pour la RTD, nous avons augmenté la fréquence à 10Hz
% à chaque 100 ms, le MS donne le signal de l'argon et de l'hydrogène.
%-----

%-----
% Lecture des données
%-----

[data_ao] = xlsread('E2-40.xls'); % données depuis le MS

%-----

TIME_AO(:,1) = data_ao(:,4); % acquisition du temps

%-----
% Pressions partielles
%-----

ppH2_ao(:,1) = data_ao(:,5);
%-----

%-----
% Smoothing
%-----
% Savitzky-Golay
```



```

ppH2s_ao(:,1) = smooth(TIME_AO(:,1),ppH2_ao(:,1),25,'sgolay',1);

%-----
% Spline cubic interpolation - égalisation du delta t donné par le MS
%-----
TIME_AOs(:,1) = linspace(0,max(TIME_AO),length(TIME_AO));
ppH2s_aos(:,1) = spline(TIME_AO,ppH2s_ao,TIME_AOs); % s

%-----
% H2
%-----

F_H2_ao(:,2) = ppH2s_aos(:,1);

n_ao = length(F_H2_ao);
h_ao = TIME_AOs(2,1)-TIME_AOs(1,1);

% deux premiers points - dérivée
dF_H2_ao(1,1) = (-F_H2_ao(3,2)+4*F_H2_ao(2,2)-3*F_H2_ao(1,2))/(2*h_ao);
dF_H2_ao(2,1) = (-F_H2_ao(4,2)+4*F_H2_ao(3,2)-3*F_H2_ao(2,2))/(2*h_ao);

% moints du milieu
for i=3:n_ao-2
    dF_H2_ao(i,1) = (-F_H2_ao(i+2,2)+8*F_H2_ao(i+1,2)-8*F_H2_ao(i-1,2)+F_H2_ao(i-2,2))/(12*h_ao);
end

% deux derniers points
dF_H2_ao(n_ao-1,1) = (3*F_H2_ao(n_ao-1,2)-4*F_H2_ao(n_ao-2,2)+F_H2_ao(n_ao-3,2))/(2*h_ao);
dF_H2_ao(n_ao,1) = (3*F_H2_ao(n_ao,2)-4*F_H2_ao(n_ao-1,2)+F_H2_ao(n_ao-2,2))/(2*h_ao);

%-----
% aire sous la courbe - methode des trapezes
%-----
A_H2_ao = trapz(TIME_AOs,dF_H2_ao);

%-----
% obtention des courbes E(t) par dérivation
%-----
E_H2_ao = dF_H2_ao/A_H2_ao;

%-----
% temps de résidance moyen (voir Fogler p.881-882)
%-----
T_BAR_H2_ao = trapz(TIME_AOs,TIME_AOs.*dF_H2_ao)/A_H2_ao

% Variance des courbes E , s^2
%-----
S2_H2_ao = trapz(TIME_AOs,TIME_AOs.^2.*dF_H2_ao)/A_H2_ao-T_BAR_H2_ao^2;

```

```

%-----
% E-teta (sans dimension)
%-----
E_TETA_H2_ao = T_BAR_H2_ao*E_H2_ao;
TETA_H2_ao = TIME_AOs/T_BAR_H2_ao;

%-----
% aire sous les courbes (normalisé)
%-----
A_TETA_H2_ao = trapz(TETA_H2_ao,E_TETA_H2_ao);

%-----
% DTS suivant E (sans dimension)
%-----
T_BAR_TETA_H2_ao = trapz(TETA_H2_ao,TETA_H2_ao.*E_TETA_H2_ao)/A_TETA_H2_ao;

%-----
% variance suivant E (sans dimension)
%-----
S2_TETA_H2_ao = trapz(TETA_H2_ao,TETA_H2_ao.^2.*E_TETA_H2_ao)/A_TETA_H2_ao-
T_BAR_TETA_H2_ao^2;

%-----
% (N-RPAC)
%-----
N_H2_ao = 1/S2_TETA_H2_ao;
Nr_H2_ao = round(N_H2_ao) % round pour chiffre entier

E_TETA_T_H2_ao = Nr_H2_ao*(Nr_H2_ao*TETA_H2_ao).^(Nr_H2_ao-
1)/factorial(Nr_H2_ao-1).*exp(-Nr_H2_ao*TETA_H2_ao);
E_N_H2_ao = E_TETA_T_H2_ao/T_BAR_H2_ao;
%-----

R2_H2_ao = 1-sum((E_N_H2_ao-E_H2_ao).^2)/sum((E_H2_ao-mean(E_H2_ao)).^2)

Pe_ao = 2*(1/S2_TETA_H2_ao-1)

%-----
% GRAPHS
%-----

% N-CSTR model for H2
plot(TIME_AOs,E_H2_ao,TIME_AOs,E_N_H2_ao)
% figure

```

ANNEXE 5 : Exemple de calcul d'incertitudes

De façon générale, l'incertitude w_f d'une fonction f à plusieurs variables (x_i), qui elles-mêmes sont soumises à des incertitudes connues (w_i) est donnée par :

$$w_f = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} w_i \right)^2 \right]^{1/2}$$

Alors l'incertitude relative de f est donnée par

$$\frac{w_f}{f} = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\frac{\partial f}{\partial x_i}}{f} w_i \right)^2 \right]^{1/2}$$

Développons l'exemple suivant : cinétique d'une réaction type gaz-solide.

L'équation différentielle générale est : $\frac{d(X)}{dt} = k.f(X)$

avec pour une réaction du premier ordre et une loi de type *unimolecular law decay*,

$$f(X) = (1 - X)$$

$$\text{Alors, } \frac{d(X)}{dt} = k.(1 - X)$$

$$\frac{d(X)}{(1 - X)} = k.t$$

$$\text{et } k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

Ainsi

$$\frac{d(X)}{(1 - X)} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \cdot t$$

Par ailleurs, $(1 - X) = y_A / y_A^0$

$$\text{donc } -\ln\left(\frac{y_A}{y_A^0}\right) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) t$$

$$\text{D'où l'expression de } k_0 : k_0 = \frac{-\ln\left(\frac{y_A}{y_A^0}\right) \exp\left(\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)}{t}$$

Il convient de différencier cette expression par rapport aux trois variables y_A , T et t .

$$\begin{cases} \frac{\partial k_0}{\partial y_A} = -\frac{\exp\left(\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)}{y_A \cdot t} \\ \frac{\partial k_0}{\partial T} = -\frac{Ea}{RT^2} \frac{\exp\left(\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)}{t} \cdot \ln\left(\frac{y_A}{y_A^0}\right) \\ \frac{\partial k_0}{\partial t} = \frac{\exp\left(\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)}{t^2} \cdot \ln\left(\frac{y_A}{y_A^0}\right) \end{cases}$$

En divisant chacune de ces dérivées partielles par l'expression de k_0 , il vient :

$$\begin{cases} \left(\frac{\frac{\partial k_0}{\partial y_A}}{k_0}\right) = \frac{1}{y_A \cdot \ln\left(\frac{y_A}{y_A^0}\right)} \\ \left(\frac{\frac{\partial k_0}{\partial t}}{k_0}\right) = -\frac{1}{t} \\ \left(\frac{\frac{\partial k_0}{\partial T}}{k_0}\right) = \frac{Ea}{RT^2} \end{cases}$$

L'erreur sur k_0 est donc donnée par l'expression suivante

$$\frac{\Delta k_0}{k_0} = \left[\left(\frac{\frac{\partial k_0}{\partial y_A} * \Delta y_A}{k_0} \right)^2 + \left(\frac{\frac{\partial k_0}{\partial T} * \Delta T}{k_0} \right)^2 + \left(\frac{\frac{\partial k_0}{\partial t} * \Delta t}{k_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{\Delta k_0}{k_0} = \left[\left(\frac{1}{y_A \cdot \ln\left(\frac{y_A}{y_A^0}\right)} * \Delta y_A \right)^2 + \left(\frac{Ea}{R.T^2} * \Delta T \right)^2 + \left(-\frac{1}{t} * \Delta t \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Application numérique pour X=0.2 (y_A=0.64)

$$\frac{\Delta k_0}{k_0} = \left[\left(\frac{1}{0.64 \cdot \ln\left(\frac{0.64}{0.8}\right)} * 0.04 \right)^2 + \left(\frac{60000}{8.314 * 873^2} * 2 \right)^2 + \left(-\frac{1}{120} * 0.1 \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{\Delta k_0}{k_0} = 0.038$$

Application numérique pour X = 0.8 (y_A = 0.16)

$$\frac{\Delta k_0}{k_0} = 0.0245$$

Il apparait donc que travailler à plus haute conversion réduit l'incertitude sur la valeur du paramètre préexponentiel. Le désavantage est cependant important puisqu'à plus forte conversion, l'exothermicité éventuelle de la réaction (ou l'endothermicité) empêchera l'hypothèse isotherme souvent posée dans les études cinétique.

ANNEXE 6 : Code Fortran utilisé pour la cinétique transitoire de la réduction de NiO par 10% CH₄

```

c      Cinetique - methane sur porteur oxydé
c      architecture du code par Dan Iliuta, modifié par Francois-Xavier
Chiron pour CLC et CLR- Mai 2008
c      v2= addition de desactivation par depot de carbone par Sebastien
Rifflart
c      v3= nouvelle cinetique depot carbone par Francois-Xavier Chiron
c      v4= nouvelle cinetique reactions gaz solide par Francois-Xavier
Chiron
c      v5= ajout Steam methane reforming et WGS par Francois-Xavier Chiron

real ks1,ks2,ks3,ks4,k5,k6,k7,k8
integer n,iterm,impr,nmod
  real w(20),x0(20),erx(20),ex(20),err,stcl,fob
real temp1(200),timp(200),y_o2(200),t(200),f(200),e(200)
real y_co2(200),y_co(200),timp1(200),t1(200)
real k5_0,k6_0
integer n_exp
common /param1/
ntot,pas,m_oc,m_alum,h_oc,ro_oc_real,ro_oc,ro_alum,V_oc,V_alum
common /param2/ pres,Tg,debit
common /param3/ t_med,ug,ych4_0,epsG

c
  n=7
  n_exp=101
  nint=50

c      Conditions au laboratoire - a changer pour chaque experience
pres=0.9986 ! le 3 Octobre 2011
Tg=1085.0   ! 812 °C
h_oc=0.046 ! hauteur du lit meusré a froid dans les memes conditions
de Ug

c      donnees
ro_oc_real=2200 ! kg/m3
ro_alum=1900 ! kg/m3
m_oc=0.25E-3
m_alum=0.75E-3
V_oc=m_oc/ro_oc!exple =0,0000001136
V_alum=m_alum/ro_alum ! exple=0,000000394
epsG=4*(V_oc+V_alum)/(3.14159*(0.007)**2*h_oc) ! exple = 0,28
ych4_0=0.0995 ! 9,95% CH4
debit=0.1e-3 !
ug=debit/60/(3.14159*(7E-3)**2)*Tg/273.15

c      REACTIONS
c      CH4 + 2 NiO = 2 Ni + 2 H2 + CO2 (rs1)
c      H2 + NiO = Ni + H2O (rs2)
c      CO + NiO = Ni + CO2 (rs3)
c      CH4 + NiO = Ni + 2H2 + CO (rs4)
c      CH4 + H2O = CO + 3H2 (r5)
c      CO + H2O = CO2 + H2 (r6)
c      CH4 + Ni = C + 2 H2 (r7)

```

```

c          C + H2O = H2 + CO (r8)

c          constantes cinetiques - initialisation
ks1=0.1
ks2=0.1
ks3=0.1
ks4=0.1
c          k5 et k6 sont données suivant les resultats obtenus sur porteur
reduit
k8=0.1
k9=0.1

c          parametres retournés
w(1)=ks1
w(2)=ks2
w(3)=ks3
w(4)=ks4
w(5)=k7
w(6)=k8

erx(1)=0.1
erx(2)=0.1
erx(3)=0.1
erx(4)=0.1
erx(5)=0.1
erx(6)=0.1

ex(1)=0.2
ex(2)=0.2
ex(3)=0.2
ex(4)=0.2
ex(5)=0.2
ex(6)=0.2

err=1e-3
stcl=1e-4
iterm=600
impr=1

c          La subroutine Powell est demandee - minimisation de l erreur
call powell(n,erx,err,stcl,iterm,impr,iter,nmod,w,fob)

c          subroutine passer    on transmet n,w,erx,ex,impr,iter,nmod,x0 et fob0
write(*,"(1x,2i5,3g12.5)") iter,nmod,w(1),w(2),w(3),w(4),
w(5),w(6),fob0
write(*,*)
stop
end

c
c          Modèle
subroutine model(w,fob,nmod)
external fct_1,fcnj
common /gear/ dummy(48),sdummy(4),idummy(38)
real wk(60000),p(20000)
real w(20),xx(20)
real y(800),yy(800)
real t(200),y_h2(200),y_ch4(200),y_h2o(200),y_ar(200)
real y_co(200),y_o2(200),y_co2(200)

```

```

integer nmod,iter
common /param2/ pres,Tg
common /param1/ ntot,pas,h_oc
common /molarfr/ yh2,ych4,yh2o,yco,yco2,yar
common /param3/ t_med,ug,ych4_0,epsG
common /param4/ c9_1,c9_ntot

C
C
open(unit=1,file='800.txt')
open(unit=10,file='resultats.txt')
do i=1,105
  read(1,*) t(i),y_h2(i),y_ch4(i),y_h2o(i),y_ar(i),
    y_co(i),y_o2(i),y_co2(i)
end do
close(1)

C
ntot=10 ! discrétisation suivant la hauteur
pas=0.111111 !pas=1/(ntot-1) - discrétisation suivant la hauteur
n_ec=(ntot-2)*11 !

do i=1,ntot-2
  y(i)=1.0e-10
  y(ntot-2+i)=1.0e-10
  y(2*ntot-4+i)=1.0e-10
  y(3*ntot-6+i)=1.0e-10
  y(4*ntot-8+i)=1.0e-10
  y(5*ntot-10+i)=1.0e-10
  y(6*ntot-12+i)=0.60
  y(7*ntot-14+i)=1.0e-10
  y(8*ntot-16+i)=1.0e-10
  y(9*ntot-18+i)=1.0
  y(10*ntot-20+i)=pres*1.0/0.082/Tg
end do

xx0=0
h=1e-10
tol=1e-5
meth=2
miter=3
index=1
fob=0.0 ! initialisation de l'erreur

C
C
résolution temporelle
do k=1,30
  do kk=1,1000
    x1=xx0+0.00057
    call dgear(n_ec,fct_1,fcnj,xx0,h,y,x1,tol,meth,miter,index,
      iwk,wk,ier,w)
    xx0=x1
  end do

  do i=1,ntot-2
    yh2=y(i)/(y(i)+y(ntot-2+i)+y(2*ntot-4+i)+y(3*ntot-6+i)
1      +y(4*ntot-8+i)+y(10*ntot-20+i))
    ych4=y(ntot-2+i)/(y(i)+y(ntot-2+i)+y(2*ntot-4+i)
1      +y(3*ntot-6+i)+y(4*ntot-8+i)+y(10*ntot-20+i))

```



```

        yh2o=y(2*ntot-4+i)/(y(i)+y(ntot-2+i)+y(2*ntot-4+i)
1          +y(3*ntot-6+i)+y(4*ntot-8+i)+y(10*ntot-20+i))
        yco=y(3*ntot-6+i)/(y(i)+y(ntot-2+i)+y(2*ntot-4+i)
1          +y(3*ntot-6+i)+y(4*ntot-8+i)+y(10*ntot-20+i))
        yco2=y(4*ntot-8+i)/(y(i)+y(ntot-2+i)+y(2*ntot-4+i)
1          +y(3*ntot-6+i)+y(4*ntot-8+i)+y(10*ntot-20+i))
        end do

c      Calcul de l'erreur selon Powell
        fob=fob+((y_h2(k+17)-yh2)/y_h2(k+17))**2.0
1          +((y_ch4(k+20)-ych4)/y_ch4(k+20))**2.0
2          +((y_h2o(k+17)-yh2o)/y_h2o(k+17))**2.0
3          +((y_co(k+17)-yco)/y_co(k+17))**2.0
4          +((y_co2(k+17)-yco2)/y_co2(k+17))**2.0
        fob=sqrt(fob/5/85) ! 5 composants et 85 points de tests

        write(*,"(1x,2g11.3)") t_med+xx0/60
c      write(*,"(1x,2g11.3)") 5+t_med+xx0/60,fob
        do i=1,ntot-2
            write(*,"(1x,9g9.2)") yy(i),yy(ntot-2+i),yy(2*ntot-4+i),
                yy(3*ntot-6+i),yy(4*ntot-8+i),y(5*ntot-10+i),
                y(6*ntot-12+i),y(8*ntot-16+i)
        end do
        write(*,*)
        write(*,"(1x,6g9.2)") t_med+xx0/60,yh2,ych4,yh2o,yco,yco2
        write(10,"(1x,6g13.5)") t_med+xx0/60,yh2,ych4,yh2o,yco,yco2
        write(*,"(1x,6g9.2)") t(k+17),y_h2(k+17),y_ch4(k+17),
1          y_h2o(k+17),y_co(k+17),y_co2(k+17)
        write(*,*)
        end do

c
c
        do k=31,85
            do kik=1,100000
                dz=0.0000057
                call euler(n_ec,xx0,dz,y,fct_1,w)
            end do
            xx0=xx0+0.57

            suml0=0.0
            do i=1,ntot-2
                suml0=suml0+y(8*ntot-16+i)*pas+c9_ntot*pas
            end do
            conc_m_carbon=suml0/1.0

        end do

c
        write(*,"(1x,8g11.3)") t_med+xx0/60

        write(*,*)
        do i=1,ntot-2
            write(*,"(1x,9g9.2)") yy(i),yy(ntot-2+i),yy(2*ntot-4+i),
                yy(3*ntot-6+i),yy(4*ntot-8+i),y(5*ntot-10+i),
                y(8*ntot-16+i),y(9*ntot-18+i)
        end do
        write(*,*)
        write(*,"(1x,2g9.4)") conc_m_carbon

```

```

        write(*,*)
        write(10,"(1x,6g13.5)") t_med+xx0/60,yh2,ych4,yh2o,yco,
                                yco2
        write(*,"(1x,6g13.5)") t_med+xx0/60,yh2,ych4,yh2o,yco,yco2
        write(*,"(1x,6g13.5)") t(k+17),y_h2(k+17),y_ch4(k+17),
1      y_h2o(k+17),y_co(k+17),y_co2(k+17)
        write(*,*)
    end do

    write(*,*)
    write(*,"(1x,9g10.5)") w(1),w(2),w(3),w(4),w(5),w(6),w(7),w(8)
                                ,fob
    write(10,"(1x,9g10.5)") w(1),w(2),w(3),w(4),w(5),w(6),w(7),w(8)
1      ,fob
    write(10,*)
        nmod=nmod+1
        return
    end

c
c
c

subroutine fct_1(n_ec,xxx,y,ff,x)
    real y(200),ff(200)
    real c1(100),c2(100),c3(100),c4(100),c5(100),c6(100)
    real c7(100),c8(100),c9(100),c10(100),c11(100)
    real y1(100),y2(100),y3(100),y4(100),y5(100),y11(100)
    real p_h2(100),p_ch4(100),p_h2o(100),p_co(100),p_co2(100)
    real r5(100),r6(100),r7(100),r8(100),den(100)
    real rs1(100),rs2(100),rs3(100),rs4(100)
    real k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9
    real k1_0,k2_0,k3_0,k4_0,k5_0,k6_0,k7_0,k8_0,k9_0
    real kco_0,kh2o_0,kco2_0
    real ke5,ke6
    real ks1,ks2,ks3,ks4,
    real x(20),r7(200),r8(200),r9(200),r10(200)
    real m_nio,m_ni
        common /param2/ pres,Tg
    common /param1/ ntot,pas,h_oc
    common /molarfr/ yh2,ych4,yh2o,yco,yco2,yar
    common /param3/ t_med,ug,ych4_0,epsG
    common /param4/ c9_1,c9_ntot

c      Masses molaires
    data m_nio,m_ni /74.69,58.7/

    Rmax=0.00005
    c_nio=0.60/74.69 ! 60% NiO
    ro_oc=1400 ! d apres les spec fournies par Marion
    a0=10000.0 ! surface determinee par BET en m2/kg cf cahier de labo
n°2

c      c1-c_H2; c2-c_CH4; c3-c_H2O; c4-c_CO; c5-c_CO2
c      c6- X; c7-c_NiO; c8-c_Ni; c9-c_C; c10-a
c      c11 - c_Ar
c

    do i=1,11*ntot-22
        if (y(i)<=0.0) then

```

```

        y(i)=1.0e-5
    end if
end do
do i=1,ntot-2
    c1(i+1)=y(i)
    c2(i+1)=y(ntot-2+i)
    c3(i+1)=y(2*ntot-4+i)
    c4(i+1)=y(3*ntot-6+i)
    c5(i+1)=y(4*ntot-8+i)
    c6(i+1)=y(5*ntot-10+i)
    c7(i+1)=y(6*ntot-12+i)
    c8(i+1)=y(7*ntot-14+i)
    c9(i+1)=y(8*ntot-16+i)
    c10(i+1)=y(9*ntot-18+i)
    c11(i+1)=y(10*ntot-20+i)
end do
c    Conditions initiales à z=0
c1(1)=0.00001 ! mol/L
c2(1)=pres*ych4_0/0.082/Tg          ! 0,082 L.atm.K-1.mol-1
c3(1)=0.00001
c4(1)=0.00001
c5(1)=0.00001
c6(1)=0
c7(1)=0.6
c8(1)=0.0001 ! si 0 - ne commence pas 1 iteration
c9(1)=0.0
    c10(1)=1.0
c11(1)=pres*(1.0-ych4_0)/0.082/Tg    ! inerte

c1(ntot)=c1(ntot-1)
c2(ntot)=c2(ntot-1)
c3(ntot)=c3(ntot-1)
c4(ntot)=c4(ntot-1)
c5(ntot)=c5(ntot-1)
c6(ntot)=c6(ntot-1)
c7(ntot)=c7(ntot-1)
c8(ntot)=c8(ntot-1)
    c9(ntot)=c9(ntot-1)
c10(ntot)=c10(ntot-1)
    c11(ntot)=c11(ntot-1)
    c9_ntot=c9(ntot)
c9_1=c9(1)

c
c    equations
c
do k=2,ntot-1
c
c    fractions molaires
c
    y1(k)=c1(k)/(c1(k)+c2(k)+c3(k)+c4(k)+c5(k)+c11(k))
    y2(k)=c2(k)/(c1(k)+c2(k)+c3(k)+c4(k)+c5(k)+c11(k))
    y3(k)=c3(k)/(c1(k)+c2(k)+c3(k)+c4(k)+c5(k)+c11(k))
    y4(k)=c4(k)/(c1(k)+c2(k)+c3(k)+c4(k)+c5(k)+c11(k))
    y5(k)=c5(k)/(c1(k)+c2(k)+c3(k)+c4(k)+c5(k)+c11(k))
    y11(k)=c11(k)/(c1(k)+c2(k)+c3(k)+c4(k)+c5(k)+c11(k))

    if (c6(k).gt.1) then

```

```

        c6(k)=1.0
    endif
c    pressions partielles

    p_h2(k)=pres*abs(y1(k))
    p_ch4(k)=pres*abs(y2(k))
    p_h2o(k)=pres*abs(y3(k))
    p_co(k)=pres*abs(y4(k))
    p_co2(k)=pres*abs(y5(k))

c    Reforfrage du methane et water gas shift tel que calculé dans la
    1ere partie- mol/g solide (ici cata)

c    CH4 + H2O = CO + 3H2 (r5)
c    CO + H2O = CO2 + H2 (r6)

    k5_0= 1262.69
    k6_0= 4.5E-08
    kco_0= 9.01E-13
    kh2o_0= 7.546622

    ke5= 1.198E17*exp(-26830/Tg)
    ke6=1.767E-2*exp(4400/Tg)

    k5=k5_0*1.0e-5*exp(-158000/8.314/Tg) ! attention aux unités
    k6=k6_0*1.0e-5*exp(-24000/8.314/Tg)

    kco=kco_0*exp(121000/8.314/Tg)! ici c est bien +121 kJ/mol
    kh2o=kh2o_0*exp(-43000/8.314/Tg)

    den(k)=1+kco*p_co(k)+kh2o*p_h2o(k)/p_h2(k)

    r5(k)=k5*p_ch4(k)*p_h2o(k)**(0.5)/p_h2(k)**(1.25)*(1-p_co(k))
1      *p_h2(k)**(3.0)/ke5/p_ch4(k)/p_h2o(k))/den(k)**(2.0)

    r6(k)=k6*p_co(k)*p_h2o(k)**(0.5)/p_h2(k)**(0.5)*(1-p_co2(k))*
1      p_h2(k)/ke6/p_co(k)/p_h2o(k))/den(k)**(2.0)

c    c1-c_H2; c2-c_CH4; c3-c_H2O; c4-c_CO; c5-c_CO2
c    c6- X; c7-c_NiO; c8-c_Ni; c9-c_C; c10-a

c    Dépôt de carbone CH4=C+H2 - kmolC/kg_cat s
c    CH4 = C + 2 H2 (r7)
    k7=x(7)
    r7(k)=k7*c2(k)

c    Gazéification du carbone C+H2O=CO+H2 -KmolC/kg_cat s
c    C + H2O = H2 + CO (r8)
    k8=x(8)
    r6(k)=k6*c9(k)*c3(k)

c
c    gas-solid kinetics
c    CH4 + 2 NiO = 2 Ni + 2 H2 + CO2 (r1)
c    H2 + NiO = Ni + H2O (r2)
c    CO + NiO = Ni + CO2 (r3)
c    CH4 + NiO = Ni + 2H2 + CO (r4)

```

```

ks1=x(1)
ks2=x(2)
ks3=x(3)
ks4=x(4)
rs1(k)=ks1*c7(k)*c8(k)**2*c2(k)**2
rs2(k)=ks2*c1(k)*c7(k)
rs3(k)=ks3*c4(k)*c7(k)
rs4(k)=ks4*c7(k)*c8(k)*c2(k)

c      Modele de contraction geometrique de type R3
c      soit a = a0 * 3 * (1-X)^2/3
a=a0*3*(1-c6(k))**(2/3)

c      mass balance for H2 - c1 - kmol/m3
c      c6(k) est X calculé par difference entre 0 present au depart et 0
qui sort du Catlab

1      ff(k-1)=( (-ug/epsG)*(c1(k+1)-c1(k-1))/2.0/pas)
2      -((ro_oc*c8(k)/epsG)*(-2*a*rs1(k)
3      +a*rs2(k)
4      -2*a*rs4(k)
5      -3.0*r5(k)
6      -r6(k)
7      -2*r7(k)
8      -r8(k)))

c      mass balance for CH4
c

ff(ntot-3+k)=( (-ug/epsG)*(c2(k+1)-c2(k-1))/2.0/pas)
1      -((ro_oc*c8(k)/epsG)*(a*rs1(k)
2      +a*rs4(k)
3      +r5(k)
4      +r7(k)))

c      mass balance for H2O
c

ff(2*ntot-5+k)=( (-ug/epsG)*(c3(k+1)-c3(k-1))/2.0/pas)
1      -((ro_oc*c8(k)/epsG)*(-a*rs2(k)
2      +r5(k)
3      +r6(k)
4      -r8(k)))

c      mass balance for CO
c

ff(3*ntot-7+k)=( (-ug/epsG)*(c4(k+1)-c4(k-1))/2.0/pas)
1      -((ro_oc*c8(k)/epsG)*(a*rs3(k)
2      -a*rs4(k)
3      -r5(k)
4      +r6(k)
5      -r8(k)))

c      mass balance for CO2
c

ff(4*ntot-9+k)=( (-ug/epsG)*(c5(k+1)-c5(k-1))/2.0/pas)
1      -((ro_oc*c8(k)/epsG)*(-a*rs1(k)
2      -a*rs3(k)

```

```

3      -r6(k))

c      mass balance for NiO:  c_NiO - kg_nio/kg_carrier
c
      ff(5*ntot-11+k)=a/c_nio*(2*rs1(k)+rs2(k)+rs3(k)+rs4(k))

      ff(6*ntot-13+k)=(-a*(2*rs1(k)+rs2(k)+rs3(k)+rs4(k)))*m_nio
c
c      mass balance for Ni: c_Ni - kg_Ni/kg_carrier
c
      ff(7*ntot-15+k)=(a*(2*rs1(k)+rs2(k)+rs3(k)+rs4(k)))*m_ni
c
c      mass balance for carbon (c_carbon - kg/kg_carrier)
c
      ff(8*ntot-17+k)=(-r7(k)+r8(k))*c8(k)*12

      ff(9*ntot-19+k)=(-r7(k)+r8(k))*c8(k)*12

c
c      mass balance for Argon
c
      ff(10*ntot-21+k)=(-ug/epsG)*((c11(k+1)-c11(k-1))/2.0/pas)
c

end do

do i=1,ntot-2
  y(i)=c1(i+1)
  y(ntot-2+i)=c2(i+1)
  y(2*ntot-4+i)=c3(i+1)
  y(3*ntot-6+i)=c4(i+1)
  y(4*ntot-8+i)=c5(i+1)
  y(5*ntot-10+i)=c6(i+1)
  y(6*ntot-12+i)=c7(i+1)
  y(7*ntot-14+i)=c8(i+1)
  y(8*ntot-16+i)=c9(i+1)
  y(9*ntot-18+i)=c10(i+1)    ! pas utilisé
  y(10*ntot-20+i)=c11(i+1)
end do

c fraction molaires calculées selon le modele

  yh2=c1(ntot)/(c1(ntot)+c2(ntot)+c3(ntot)+c4(ntot)+c5(ntot)
1      +c11(ntot))
ych4=c2(ntot)/(c1(ntot)+c2(ntot)+c3(ntot)+c4(ntot)+c5(ntot)
1      +c11(ntot))
yh2o=c3(ntot)/(c1(ntot)+c2(ntot)+c3(ntot)+c4(ntot)+c5(ntot)
1      +c11(ntot))
yco=c4(ntot)/(c1(ntot)+c2(ntot)+c3(ntot)+c4(ntot)+c5(ntot)
1      +c11(ntot))
yco2=c5(ntot)/(c1(ntot)+c2(ntot)+c3(ntot)+c4(ntot)+c5(ntot)
1      +c11(ntot))
yar=c11(ntot)/(c1(ntot)+c2(ntot)+c3(ntot)+c4(ntot)+c5(ntot)
1      +c11(ntot))
return
end

c
c      *****
c      SUBROUTINES
c

```

```

subroutine paser(n,x,erx,ex,impr,iter,nmod,x0,fob0)
integer i,n,iter,nmod
real x(20),erx(20),ex(20),x0(20),fob0,f1,fob1,fob
iter=0
nmod=0
call model(x,fob,nmod)
do i=1,n
    x0(i)=x(i)
end do
fob0=fob
f1=fob
write(*,"(1x,2i5,lg15.5)") iter,nmod,fob0
write(*,"(1x,4gl1.3)") x0(1),x0(2),x0(3),x0(4),x0(5), x0(6)
2  do i=1,n
        x(i)=x(i)+ex(i)
        call model(x,fob,nmod)
        if (fob.ge.f1) then
            x(i)=x(i)-2*ex(i)
            call model(x,fob,nmod)
            if (fob.ge.f1) then
                x(i)=x(i)+ex(i)
                go to 6
            end if
        end if
        f1=fob
6  end do
    if (f1.ge.fob0) then
        do i=1,n
            x(i)=x0(i)
            ex(i)=ex(i)/2.0
        end do
        do i=1,n
            if (ex(i).ge.erx(i)) then
                go to 2
            end if
        end do
    else
        fob0=f1
        do i=1,n
            x(i)=2*x(i)-x0(i)
            x0(i)=(x(i)+x0(i))/2.0
        end do

        call model(x,fob,nmod)
        f1=fob
        iter=iter+1
        if (impr.eq.1) then
            write(*,"(1x,2i5,lg15.5)") iter,nmod,fob0
            write(*,"(1x,4gl1.3)") x0(1),x0(2),x0(3),x0(4),x0(5), x0(6)
        end if
        go to 2
    end if
write(*,"(1x,2i5,lg15.5)") iter,nmod,fob0
write(*,"(1x,4gl1.3)") x0(1),x0(2),x0(3),x0(4),x0(5), x0(6)
return
end

```

c

```

subroutine exunid(n,err,fob0,x0,ex,x,fob)
integer ipas,i
real pas0,pas,erm,fob1,fob2,fob3,dx1,dx2,dx3,a
real x(10),x0(10),ex(10)
    pas0=1
pas=pas0
ipas=0.0
erm=err
fob1=fob0
fob2=fob0
fob3=fob0
dx1=0.0
dx2=0.0
dx3=0.0
2  do i=1,n
    x(i)=x0(i)+pas*ex(i)
end do
call model(x,fob,nmod)
ipas=ipas+1
if (fob.le.fob1) then
    if (fob.eq.fob1) then
        do i=1,n
            x(i)=x0(i)+dx1*ex(i)
        end do
        write(*,*)
        goto 35
    else
        fob3=fob2
        fob2=fob1
        fob1=fob
        dx3=dx2
        dx2=dx1
        dx1=pas
        pas=2*pas+pas0
        goto 2
    end if
else
    if (ipas.lt.2) then
        fob2=fob
        dx2=pas
        pas=-pas0
        pas0=-pas0
        goto 2
    else
        fob3=fob2
        fob2=fob1
        fob1=fob
        dx3=dx2
        dx2=dx1
        dx1=pas
        if (ipas.lt.2) then
            fob2=fob
            dx2=pas
            pas=pas0
            pas0=-pas0
            go to 2
        else

```



```

        if (ipas.eq.2) then
            go to 20
        end if
    end if
end if
end if
pas=(dx1+dx2)/2.0
do i=1,n
    x(i)=x0(i)+pas*ex(i)
end do
call model(x,fob,nmod)
13 a=(dx3-pas)*(pas-dx2)
    if (a.eq.0) then
        go to 35
    end if
    if (a.lt.0) then
        if (fob.eq.fob2) then
            go to 35
        end if
        if (fob.gt.fob2) then
            fob1=fob
            dx1=pas
        else
            fob3=fob2
            fob2=fob
            dx3=dx2
            dx2=pas
        end if
    else
        if (fob.eq.fob2) then
            go to 35
        end if
        if (fob.gt.fob2) then
            fob3=fob
            dx3=pas
        else
            fob1=fob2
            fob2=fob
            dx1=dx2
            dx2=pas
        end if
    end if
20 a=fob1*(dx2-dx3)+fob2*(dx3-dx1)+fob3*(dx1-dx2)
    if (a.eq.0) then
        fob=fob2
        do i=1,n
            x(i)=x0(i)+dx2*ex(i)
        end do
        go to 35
    end if
pas=0.5*((dx2*dx2-dx3*dx3)*fob1+(dx3*dx3-dx1*dx1)*fob2
1 + (dx1*dx1-dx2*dx2)*fob3)/a
a=(dx1-pas)*(pas-dx3)
if (a.le.0) then
    fob=fob2
    do i=1,n
        x(i)=x0(i)+dx2*ex(i)
    end do
end do

```

```

        go to 35
    end if
    do i=1,n
        x(i)=x0(i)+pas*ex(i)
    end do
    call model(x,fob,nmod)
    a=abs(dx2-pas)-erm
    if (a.ge.0) then
        goto 13
    end if
    do i=1,n
        if (x(i).ne.x0(i)) then
            goto 29
        end if
    end do
    if (erm.le.1e-7) then
        go to 35
    end if
    erm=erm/10.0
    goto 13
29  if (fob2.lt.fob) then
        fob=fob2
        do i=1,n
            x(i)=x0(i)+dx2*ex(i)
        end do
        go to 35
    end if
35  return
end

c
c
c

subroutine testip(iter,nmod,iterm,impr,n,fob0,fob,stcl,x0,x,
1      erx,iconv)
integer i
real stc,diff,x0(10),x(10),erx(10)
iconv=0
if (iter.le.iterm) then
    if (fob0.le.stcl) then
        stc=abs(fob0-fob)
    else
        stc=abs((fob0-fob)/fob0)
    end if
    if (stcl.lt.stc) then
        if (impr.eq.1) then
            write(*,"(1x,2i5,9g12.5)") iter,nmod,x(1),x(2),x(3),x(4),
1          x(5),x(6),x(7),x(8),fob
        end if
        go to 36
    else
        do i=1,n
            diff=abs(x0(i)-x(i))
            if (diff.gt.erx(i)) then
                if (impr.eq.1) then
                    write(*,"(1x,2i5,9g12.5)") iter,nmod,x(1),x(2),
                    x(3),x(4),x(5),x(6),x(7),x(8),fob
                end if
            end if
        end do
        go to 36
    end if
end if
go to 36

```

```

        end if
    end do
    iconv=1
    go to 36
end if
else
    iconv=1
    go to 36
end if
36 return
end

C
C
C

subroutine powell( n,erx,err,stcl,iterm,impr,iter,nmod,x,fob)

integer konf,nl,i,j,jl,jj,iconv
real pas,pasa,fob0,foba,difm,dif,vnor,fobl,stc
real d(10,10),x0(10),xa(10),ex(10),dx(10),x1(10),x(10),erx(10)

iter=0
nmod=0
konf=0
pas=1
nl=n-1
pasa=pas
call model(x,fob,nmod)
write(*,"(1x,2i5,9g12.5)" ) iter,nmod,x(1),x(2),x(3),x(4),x(5),
1      x(6),x(7),x(8),fob
do i=1,n
    do j=1,n
        d(i,j)=0
        d(i,i)=1
    end do
end do
3 iter=iter+1
do i=1,n
    x0(i)=x(i)
    xa(i)=x(i)
end do
fob0=fob
foba=fob
difm=0.0

do j=1,n
    do i=1,n
        ex(i)=d(i,j)*pas
    end do
    call exunid(n,err,fob0,x0,ex,x,fob)
    dif=fob0-fob
    if (dif.gt.difm) then
        jl=j
        difm=dif
    end if
    do i=1,n
        x0(i)=x(i)
    end do
    fob0=fob
end do

```

```

end do
do i=1,n
    x(i)=2*x0(i)-xa(i)
enddo
call model(x,fob,nmod)
dif=fob-foba

if (dif.lt.0) then
    dif=2*(foba-2*fob0+fob)*(foba-fob0-difm)*(foba-fob0-difm)/dif
    /dif
    if (dif.lt.difm) then
        if (j1.lt.n) then
            do j=j1,n1
                jj=j+1
                do i=1,n
                    d(i,j)=d(i,jj)
                end do
            end do
        end if
        vnor=0
        do i=1,n
            dx(i)=x0(i)-xa(i)
            vnor=vnor+dx(i)*dx(i)
        end do
        vnor=vnor**0.5
        do i=1,n
            d(i,n)=dx(i)/vnor
            ex(i)=d(i,n)*pas
        end do
        call exunid(n,err,fob0,x0,ex,x,fob)
    else
        if (fob.gt.fob0) then
            do i=1,n
                x(i)=x0(i)
            end do
            fob=fob0
        end if
    end if
else
    if (fob.gt.fob0) then
        do i=1,n
            x(i)=x0(i)
        end do
        fob=fob0
    end if
end if
do i=1,n
    x0(i)=xa(i)
end do
fob0=foba
if (iter.ge.item) then
    go to 4
end if
call testip(iter,nmod,item,impr,n,fob0,fob,stcl,x0,x,erx,iconv)
if (iconv.eq.1) then
    if (konf.eq.1) then
        fob0=fob
        vnor=0.0
    end if
end if

```

```

        do i=1,n
            x0(i)=x(i)
            dx(i)=x1(i)-x0(i)
            vnor=vnor+dx(i)*dx(i)
        end do
    if (vnor.le.0) then
        go to 4
    end if
    vnor=pas/vnor**0.5
    do i=1,n
        ex(i)=dx(i)*vnor
    end do
    call exunid(n,err,fob0,x0,ex,x,fob)
    call testip(iter,nmod,iterm,impr,n,fob0,fob,stcl,x0,x,erx,
                iconv)
    if (iconv.eq.1) then
        go to 4
    end if
    fob0=fob1
    do i=1,n
        x0(i)=x1(i)
    end do
    call testip(iter,nmod,iterm,impr,n,fob0,fob,stcl,x0,x,erx,
                iconv)
    if (iconv.eq.1) then
        go to 4
    end if
    do i=1,n
        d(i,1)=ex(i)/pas
        x1(i)=x(i)-dx(i)
    end do
else
    konf=1
    do i=1,n
        x1(i)=x(i)
        x(i)=x(i)+10*erx(i)
    end do
    fob1=fob
    call model(x,fob,nmod)
end if
else
    dif=fob0-fob
    if (dif.lt.0) then
        pas=-(-dif)**0.5/2.0
    else
        pas=(dif)**0.5/2.0
    end if
    if (pasa.le.pas) then
        if (pasa.lt.pas) then
            pas=pasa
        else
            pasa=pas
        end if
    end if
    go to 3
4  return
end

```

```
C
C
C      subroutine fcnej(n,x,y,pd)
      real y(n),pd(n,n)
      return
end

C
C
C
      subroutine euler(n,x0,dz,y,fct_1,w)
      real y(200),f(200),w(20)
      integer n
      call fct_1(n,x0,y,f,w)
      do i=1,n
        y(i)=y(i)+f(i)*dz
      end do
      return
end

C
C
C
SUBROUTINE DGEAR  (N,FCN,FCNJ,X,H,Y,XEND,TOL,METH,MITER,INDEX,
387                                IWK,WK,IER,w_opt)
                                SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS
C
389                                N,METH,MITER,INDEX,IWK(1),IER
C
390                                real                X,H,y(n),XEND,TOL,WK(1)
real                                w_opt(20)
                                SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
C
392                                INTEGER              NERROR,NSAVE1,NSAVE2,NPW,NY,NC,MFC,KFLAG,
393                                JSTART,NSQ,NQUSED,NSTEP,NFE,NJE,I,N0,NHCUT,KGO,
394                                JER,KER,NN,NEQUIL,IDUMMY(21)
395                                real                SDUMMY(4)
396                                real                T,HH,HMIN,HMAX,EPSC,UROUND,EPSJ,HUSED,TOUTP,
397                                AYI,D,DN,SEPS,DUMMY(39)
398                                EXTERNAL            FCN,FCNJ
399                                COMMON /GEAR/       T,HH,HMIN,HMAX,EPSC,UROUND,EPSJ,HUSED,DUMMY,
400                                TOUTP,SDUMMY,NC,MFC,KFLAG,JSTART,NSQ,NQUSED,
401                                NSTEP,NFE,NJE,NPW,NERROR,NSAVE1,NSAVE2,NEQUIL,
402                                NY,IDUMMY,N0,NHCUT
403                                DATA               SEPS/1.e-35/
404
C
FIRST EXECUTABLE STATEMENT
```

```

405      KER = 0
406      JER = 0
407      UROUND = SEPS
408
409      C                                COMPUTE WORK VECTOR INDICIES
410      NERROR = N
411      NSAVE1 = NERROR+N
412      NSAVE2 = NSAVE1+N
413      NPW = NSAVE2+N
414      NEQUIL = NPW
415      IF (MITER.EQ.1.OR.MITER.EQ.2) NEQUIL = NPW+N*N
416      IF (MITER.EQ.1.OR.MITER.EQ.2) NY = NPW+N*N+N
417      IF (MITER.EQ.3) NY = NPW+N
418      IF (MITER.EQ.0) NY = NPW+1
419      MFC = 10*METH+MITER
420      C                                CHECK FOR INCORRECT INPUT PARAMETERS
421      C
422      IF (MITER.LT.0.OR.MITER.GT.3) GO TO 85
423      IF (METH.NE.1.AND.METH.NE.2) GO TO 85
424      IF (TOL.LE.0.) GO TO 85
425      IF (N.LE.0) GO TO 85
426      IF ((X-XEND)*H.GE.0.) GO TO 85
427      IF (INDEX.EQ.0) GO TO 10
428      IF (INDEX.EQ.2) GO TO 15
429      IF (INDEX.EQ.-1) GO TO 20
430      IF (INDEX.EQ.3) GO TO 25
431      IF (INDEX.NE.1) GO TO 85
440      DO 5 I=1,N
441          WK(I) = ABS(Y(I))
          IF (WK(I).EQ.0.) WK(I) = 1.

```

```

442      WK(NY+I) = Y(I)
443
444 5 CONTINUE
445
446      NC = N
447
448      T = X
449
450      HH = H
451
452      IF ((T+HH).EQ.T) KER = 33
453
454      HMIN = ABS(H)
455
456      HMAX = ABS(X-XEND)*10.
457
458      EPSC = TOL
459
460      JSTART = 0
461
462      N0 = N
463
464      NSQ = N0*N0
465
466      EPSJ = SQRT(UROUND)
467
468      NHCUT = 0
469
470      DUMMY(2) = 1.0
471
472      DUMMY(14) = 1.0
473
474      GO TO 30
475
476      C
477      TOUTP IS THE PREVIOUS VALUE OF XEND
478      C
479      FOR USE IN HMAX.
480      C
481
482 10 HMAX = ABS(XEND-TOUTP)*10.
483
484      GO TO 45
485
486      C
487
488 15 HMAX = ABS(XEND-TOUTP)*10.
489
490      IF ((T-XEND)*HH.GE.0.) GO TO 95
491
492      GO TO 50
493
494      C
495
496 20 IF ((T-XEND)*HH.GE.0.) GO TO 90
497
498      JSTART = -1
499
500      NC = N

```



```

471      EPSC = TOL
472
473      C
474      25 IF ((T+HH).EQ.T) KER = 33
475      C
476      30 NN = N0
477      CALL DGRST (FCN,FCNJ,WK(NY+1),WK,WK(NERROR+1),WK(NSAVE1+1),
478      1 WK(NSAVE2+1),WK(NPW+1),WK(NEQUIL+1),IWK,NN,w_opt)
479      C
480      KGO = 1-KFLAG
481      GO TO (35,55,70,80), KGO
482      C
483      35 CONTINUE
484      D = 0.
485
486      DO 40 I=1,N
487
488          AYI = ABS(WK(NY+I))
489
490          WK(I) = AMAX1(WK(I),AYI)
491
492      40 D = D+(AYI/WK(I))**2
493
494      D = D*(UROUND/TOL)**2
495
496      DN = N
497
498      IF (D.GT.DN) GO TO 75
499
500      IF (INDEX.EQ.3) GO TO 95
501
502      IF (INDEX.EQ.2) GO TO 50
503
504      45 IF ((T-XEND)*HH.LT.0.) GO TO 25
505
506      NN = N0
507
508      CALL DGRIN (XEND,WK(NY+1),NN,y,w_opt)
509
510      X = XEND
511
512      GO TO 105
513
514      50 IF (((T+HH)-XEND)*HH.LE.0.) GO TO 25
515
516      IF (ABS(T-XEND).LE.100.*UROUND*HMAX) GO TO 95
517
518

```

```

        IF ((T-XEND)*HH.GE.0.) GO TO 95
525      HH = (XEND-T)*(1.-4.*UROUND)
526      JSTART = -1
527      GO TO 25
528
        55 JER = 66
536      60 IF (NHCUT.EQ.10) GO TO 65
537      NHCUT = NHCUT+1
538      HMIN = HMIN*.1
539      HH = HH*.1
540      JSTART = -1
541      GO TO 25
542
C
543      65 IF (JER.EQ.66) JER = 132
544      IF (JER.EQ.67) JER = 133
545      GO TO 95
546
C
547      70 JER = 134
548      GO TO 95
549
C
550      75 JER = 134
551      KFLAG = -2
552      GO TO 95
553
C
554      80 JER = 67
555      GO TO 60
556
C
557      85 JER = 135
558      GO TO 110
559
C
560

```

```

90 JER = 136
561
    NN = N0
562
    CALL DGRIN (XEND,WK(NY+1),NN,Y,w_opt)
563
    X = XEND
564
    GO TO 110
565
C
566
    95 X = T
567
    DO 100 I=1,N
568
    100 Y(I) = WK(NY+I)
569
    105 IF (JER.LT.128) INDEX = KFLAG
570
    TOUTP = X
571
    H = HUSED
572
    IF (KFLAG.NE.0) H = HH
573
    110 IER = MAX0(KER,JER)
574
    9000 CONTINUE
575
    IF (KER.NE.0.AND.JER.LT.128) CALL UERTST (KER,6HDGEAR )
576
    IF (JER.NE.0) CALL UERTST (JER,6HDGEAR )
577
    9005 RETURN
578
    END
579
    SUBROUTINE DGRCS (METH,NQ,EL,TQ,MAXDER,w_opt)
28
C
29
    INTEGER          METH,NQ,MAXDER
30
    real             TQ(*)
31
    real             EL(*)
    real             w_opt(20)
32
C
33
    SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
34
    INTEGER          K
35
    real             PERTST(12,2,3)
36
    DATA            PERTST/1.,1.,2.,1.,.3158,.7407E-1,
    .1391E-1,.2182E-2,.2945E-3,.3492E-4,

```

```

37      .3692E-5 , .3524E-6 , 1. , 1. , .5 , .1667 ,
38      .4167E-1 , 7*1. , 2. , 12. , 24. , 37.89 ,
39      53.33 , 70.08 , 87.97 , 106.9 , 126.7 ,
40      147.4 , 168.8 , 191.0 , 2.0 , 4.5 , 7.333 ,
41      10.42 , 13.7 , 7*1. , 12.0 , 24.0 , 37.89 ,
42      53.33 , 70.08 , 87.97 , 106.9 , 126.7 ,
43      147.4 , 168.8 , 191.0 , 1. , 3.0 , 6.0 ,
44      9.167 , 12.5 , 8*1. /
45
46      C                               FIRST EXECUTABLE STATEMENT
47      GO TO ( 5 , 10 ) , METH
48      5 MAXDER = 12
49      GO TO ( 15 , 20 , 25 , 30 , 35 , 40 , 45 , 50 , 55 , 60 , 65 , 70 ) , NQ
50      10 MAXDER = 5
51      GO TO ( 75 , 80 , 85 , 90 , 95 ) , NQ
52
53      15 EL(1) = 1.0
54      GO TO 100
55
56      20 EL(1) = 0.5
57      EL(3) = 0.5
58      GO TO 100
59
60      25 EL(1) = 4.1666666666667E-01
61      EL(3) = 0.75
62      EL(4) = 1.6666666666667E-01
63      GO TO 100
64
65      30 EL(1) = 0.375
66      EL(3) = 9.1666666666667E-01
67      EL(4) = 3.3333333333333E-01
68      EL(5) = 4.1666666666667E-02
69      GO TO 100
70
71      35 EL(1) = 3.4861111111111E-01

```

```

86      EL(3) = 1.0416666666667E0
87
88      EL(4) = 4.8611111111111E-01
89
90      EL(5) = 1.0416666666667E-01
91
92      EL(6) = 8.3333333333333E-03
93
94      GO TO 100
95
96 40 EL(1) = 3.2986111111111E-01
97
98      EL(3) = 1.1416666666667E+00
99
100     EL(4) = 0.625E+00
101
102     EL(5) = 1.7708333333333E-01
103
104     EL(6) = 0.025E+00
105
106     EL(7) = 1.3888888888889E-03
107
108     GO TO 100
109
110 45 EL(1) = 3.1559193121693E-01
111
112     EL(3) = 1.225E+00
113
114     EL(4) = 7.5185185185185E-01
115
116     EL(5) = 2.5520833333333E-01
117
118     EL(6) = 4.8611111111111E-02
119
120     EL(7) = 4.8611111111111E-03
121
122     EL(8) = 1.9841269841270E-04
123
124     GO TO 100
125
126 50 EL(1) = 3.0422453703704E-01
127
128     EL(3) = 1.2964285714286E+00
129
130     EL(4) = 8.6851851851852E-01
131
132     EL(5) = 3.3576388888889E-01
133
134     EL(6) = 7.7777777777778E-02
135
136     EL(7) = 1.0648148148148E-02
137
138     EL(8) = 7.9365079365079E-04
139
140     EL(9) = 2.4801587301587E-05
141
142     GO TO 100

```

```

115
116 55 EL(1) = 2.9486800044092E-01
117 EL(3) = 1.3589285714286E+00
118 EL(4) = 9.7655423280423E-01
119 EL(5) = 4.171875E-01
120 EL(6) = 1.1135416666667E-01
121 EL(7) = 0.01875E+00
122 EL(8) = 1.9345238095238E-03
123 EL(9) = 1.1160714285714E-04
124 EL(10)= 2.7557319223986E-06
125 GO TO 100
126
127 60 EL(1) = 2.8697544642857E-01
128 EL(3) = 1.4144841269841E+00
129 EL(4) = 1.0772156084656E+00
130 EL(5) = 4.9856701940035E-01
131 EL(6) = 1.484375E-01
132 EL(7) = 2.9060570987654E-02
133 EL(8) = 3.7202380952381E-03
134 EL(9) = 2.9968584656085E-04
135 EL(10)= 1.3778659611993E-05
136 EL(11)= 2.7557319223986E-07
137 GO TO 100
138
139 65 EL(1) = 2.8018959644394E-01
140 EL(3) = 1.4644841269841E+00
141 EL(4) = 1.1715145502646E+00
142 EL(5) = 5.7935819003527E-01
143 EL(6) = 1.8832286155203E-01
144 EL(7) = 4.1430362654321E-02
145 EL(8) = 6.2111441798942E-03
146 EL(9) = 6.2520667989418E-04

```

```

144      EL(10)= 4.0417401528513E-05
145      EL(11)= 1.5156525573192E-06
146      EL(12)= 2.5052108385442E-08
147      GO TO 100
148
149      70 EL(1) = 2.7426554003160E-01
150      EL(3) = 1.5099386724387E+00
151      EL(4) = 1.2602711640212E+00
152      EL(5) = 6.5923418209877E-01
153      EL(6) = 2.3045800264550E-01
154      EL(7) = 5.5697246105232E-02
155      EL(8) = 9.4394841269841E-03
156      EL(9) = 1.1192749669312E-03
157      EL(10) = 9.0939153439153E-05
158      EL(11) = 4.8225308641975E-06
159      EL(12)= 1.5031265031265E-07
160      EL(13)= 2.0876756987868E-09
161      GO TO 100
162
163      C
164      75 EL(1) = 1.0E+00
165      GO TO 100
166
167      80 EL(1) = 6.6666666666667E-01
168      EL(3) = 3.3333333333333E-01
169      GO TO 100
170
171      85 EL(1) = 5.4545454545455E-01
172      EL(3) = EL(1)
173      EL(4) = 9.0909090909091E-02
174      GO TO 100
175
176      90 EL(1) = 0.48E+00
177      EL(3) = 0.7E+00

```

```

173      EL(4) = 0.2E+00
174      EL(5) = 0.02E+00
175      GO TO 100
176
177 95 EL(1) = 4.3795620437956E-01
178      EL(3) = 8.2116788321168E-01
179      EL(4) = 3.1021897810219E-01
180      EL(5) = 5.4744525547445E-02
181      EL(6) = 3.6496350364964E-03
182
183      C
184      100 DO 105 K=1,3
185          TQ(K) = PERTST(NQ,METH,K)
186
187      105 CONTINUE
188      TQ(4) = .5*TQ(2)/(NQ+2)
189
190      RETURN
191
192      END
193
194      C
195      27
196      SUBROUTINE DGRIN (TOUT,Y,N0,Y0,w_opt)
197
198      28
199      C                                     SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS
200
201      29      INTEGER          N0
202
203      30      real             TOUT,Y0(N0),Y(N0,1)
204
205      31      real             w_opt(20)
206
207      C                                     SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
208
209      32      INTEGER          NC,MFC,KFLAG,I,L,J,JSTART,NSQ,NQUSED,NSTEP,
210
211      33                      NFE,NJE,NPW,NERROR,NSAVE1,NSAVE2,NEQUIL,NY,
212
213      34                      IDUMMY(23)
214
215      35      real             SDUMMY(4)
216
217      36      real             T,H,HMIN,HMAX,EPSC,UROUND,EPSJ,HUSED,S,S1,
218
219      37                      DUMMY(40)
220
221      38      COMMON /GEAR/     T,H,HMIN,HMAX,EPSC,UROUND,EPSJ,HUSED,DUMMY,
222
223      39

```



```

40          SDUMMY, NC, MFC, KFLAG, JSTART, NSQ, NQUSED, NSTEP,
41          NFE, NJE, NPW, NERROR, NSAVE1, NSAVE2, NEQUIL, NY,
42          IDUMMY
C
43          FIRST EXECUTABLE STATEMENT
44          DO 5 I = 1, NC
45              Y0(I) = Y(I, 1)
46          5 CONTINUE
47          L = JSTART + 1
48          S = (TOUT - T)/H
49          S1 = 1.0
50          DO 15 J = 2, L
51              S1 = S1*S
52              DO 10 I = 1, NC
53                  Y0(I) = Y0(I) + S1*Y(I, J)
54          10 CONTINUE
55          15 CONTINUE
56          RETURN
57          END
58          SUBROUTINE DGRPS (FCN, FCNJ, Y, N0, CON, MITER, YMAX, SAVE1, SAVE2, PW,
28          1          EQUIL, IPIV, IER, w_opt)
C
30          SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS
31          INTEGER          N0, MITER, IPIV(*), IER
32          real              Y(N0, *), CON, YMAX(*), SAVE1(*), SAVE2(*), PW(*),
33          EQUIL(*)
34          real              w_opt(20)
C
35          SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
36          INTEGER          NC, MFC, KFLAG, JSTART, NQUSED, NSTEP, NFE, NJE, NPW,
37          NSQ, I, J1, J, NERROR, NSAVE1, NSAVE2, NEQUIL, NY,
38          IDUMMY(23)
39          real              SDUMMY(4)

```

```

real          T,H,HMIN,HMAX,EPSC,UROUND,EPSJ,HUSED,D,R0,YJ,R,
39
          D1,D2,WA,DUMMY(40)
40
EXTERNAL      FCN,FCNJ
41
COMMON /GEAR/  T,H,HMIN,HMAX,EPSC,UROUND,EPSJ,HUSED,DUMMY,
42
          SDUMMY,NC,MFC,KFLAG,JSTART,NSQ,NQUSED,NSTEP,
43
          NFE,NJE,NPW,NERROR,NSAVE1,NSAVE2,NEQUIL,NY,
44
          IDUMMY
45
C              FIRST EXECUTABLE STATEMENT
46
IF (MITER .EQ. 2) GO TO 10
47
CALL FCNJ (NC,T,Y,PW,w_opt)
70
DO 5 I = 1,NSQ
71
5    PW(I) = PW(I)*CON
72
GO TO 30
73
C              IF MITER = 2, MAKE NC CALLS TO FCN TO
74
C              APPROXIMATE J.
75
10 D = 0.0
76
DO 15 I = 1,NC
77
15    D = D + SAVE2(I)**2
78
R0 = ABS(H)*SQRT(D)*1.0E+03*UROUND
79
J1 = 0
80
DO 25 J = 1,NC
81
      YJ = Y(J,1)
82
      R = EPSJ*YMAX(J)
83
      R = AMAX1(R,R0)
84
      Y(J,1) = Y(J,1) + R
85
      D = CON/R
86
      CALL FCN (NC,T,Y,SAVE1,w_opt)
      DO 20 I = 1,NC
88
20    PW(I+J1) = (SAVE1(I) - SAVE2(I))*D
89
      Y(J,1) = YJ

```

```

90      J1 = J1 + N0
91
92      25 CONTINUE
93
94      30 J = 1
95
96      DO 35 I = 1,NC
97
98          PW(J) = PW(J) + 1.0
99
100         J = J + (N0 + 1)
101
102         35 CONTINUE
103
104         C
105         C
106         C
107         C
108         C
109         C
110         C
111         C
112         C
113         C
114         C
115         C
116         C
117         C
118         C
119         C
120         C
121         C
122         C
123         C
124         C
125         C
126         C
127         C
128         C
129         C
130         C
131         C
132         C
133         C
134         C
135         C
136         C
137         C
138         C
139         C
140         C
141         C
142         C
143         C
144         C
145         C
146         C
147         C
148         C
149         C
150         C
151         C
152         C
153         C
154         C
155         C
156         C
157         C
158         C
159         C
160         C
161         C
162         C
163         C
164         C
165         C
166         C
167         C
168         C
169         C
170         C
171         C
172         C
173         C
174         C
175         C
176         C
177         C
178         C
179         C
180         C
181         C
182         C
183         C
184         C
185         C
186         C
187         C
188         C
189         C
190         C
191         C
192         C
193         C
194         C
195         C
196         C
197         C
198         C
199         C
200         C
201         C
202         C
203         C
204         C
205         C
206         C
207         C
208         C
209         C
210         C
211         C
212         C
213         C
214         C
215         C
216         C
217         C
218         C
219         C
220         C
221         C
222         C
223         C
224         C
225         C
226         C
227         C
228         C
229         C
230         C
231         C
232         C
233         C
234         C
235         C
236         C
237         C
238         C
239         C
240         C
241         C
242         C
243         C
244         C
245         C
246         C
247         C
248         C
249         C
250         C
251         C
252         C
253         C
254         C
255         C
256         C
257         C
258         C
259         C
260         C
261         C
262         C
263         C
264         C
265         C
266         C
267         C
268         C
269         C
270         C
271         C
272         C
273         C
274         C
275         C
276         C
277         C
278         C
279         C
280         C
281         C
282         C
283         C
284         C
285         C
286         C
287         C
288         C
289         C
290         C
291         C
292         C
293         C
294         C
295         C
296         C
297         C
298         C
299         C
300         C
301         C
302         C
303         C
304         C
305         C
306         C
307         C
308         C
309         C
310         C
311         C
312         C
313         C
314         C
315         C
316         C
317         C
318         C
319         C
320         C
321         C
322         C
323         C
324         C
325         C
326         C
327         C
328         C
329         C
330         C
331         C
332         C
333         C
334         C
335         C
336         C
337         C
338         C
339         C
340         C
341         C
342         C
343         C
344         C
345         C
346         C
347         C
348         C
349         C
350         C
351         C
352         C
353         C
354         C
355         C
356         C
357         C
358         C
359         C
360         C
361         C
362         C
363         C
364         C
365         C
366         C
367         C
368         C
369         C
370         C
371         C
372         C
373         C
374         C
375         C
376         C
377         C
378         C
379         C
380         C
381         C
382         C
383         C
384         C
385         C
386         C
387         C
388         C
389         C
390         C
391         C
392         C
393         C
394         C
395         C
396         C
397         C
398         C
399         C
400         C
401         C
402         C
403         C
404         C
405         C
406         C
407         C
408         C
409         C
410         C
411         C
412         C
413         C
414         C
415         C
416         C
417         C
418         C
419         C
420         C
421         C
422         C
423         C
424         C
425         C
426         C
427         C
428         C
429         C
430         C
431         C
432         C
433         C
434         C
435         C
436         C
437         C
438         C
439         C
440         C
441         C
442         C
443         C
444         C
445         C
446         C
447         C
448         C
449         C
450         C
451         C
452         C
453         C
454         C
455         C
456         C
457         C
458         C
459         C
460         C
461         C
462         C
463         C
464         C
465         C
466         C
467         C
468         C
469         C
470         C
471         C
472         C
473         C
474         C
475         C
476         C
477         C
478         C
479         C
480         C
481         C
482         C
483         C
484         C
485         C
486         C
487         C
488         C
489         C
490         C
491         C
492         C
493         C
494         C
495         C
496         C
497         C
498         C
499         C
500         C
501         C
502         C
503         C
504         C
505         C
506         C
507         C
508         C
509         C
510         C
511         C
512         C
513         C
514         C
515         C
516         C
517         C
518         C
519         C
520         C
521         C
522         C
523         C
524         C
525         C
526         C
527         C
528         C
529         C
530         C
531         C
532         C
533         C
534         C
535         C
536         C
537         C
538         C
539         C
540         C
541         C
542         C
543         C
544         C
545         C
546         C
547         C
548         C
549         C
550         C
551         C
552         C
553         C
554         C
555         C
556         C
557         C
558         C
559         C
560         C
561         C
562         C
563         C
564         C
565         C
566         C
567         C
568         C
569         C
570         C
571         C
572         C
573         C
574         C
575         C
576         C
577         C
578         C
579         C
580         C
581         C
582         C
583         C
584         C
585         C
586         C
587         C
588         C
589         C
590         C
591         C
592         C
593         C
594         C
595         C
596         C
597         C
598         C
599         C
600         C
601         C
602         C
603         C
604         C
605         C
606         C
607         C
608         C
609         C
610         C
611         C
612         C
613         C
614         C
615         C
616         C
617         C
618         C
619         C
620         C
621         C
622         C
623         C
624         C
625         C
626         C
627         C
628         C
629         C
630         C
631         C
632         C
633         C
634         C
635         C
636         C
637         C
638         C
639         C
640         C
641         C
642         C
643         C
644         C
645         C
646         C
647         C
648         C
649         C
650         C
651         C
652         C
653         C
654         C
655         C
656         C
657         C
658         C
659         C
660         C
661         C
662         C
663         C
664         C
665         C
666         C
667         C
668         C
669         C
670         C
671         C
672         C
673         C
674         C
675         C
676         C
677         C
678         C
679         C
680         C
681         C
682         C
683         C
684         C
685         C
686         C
687         C
688         C
689         C
690         C
691         C
692         C
693         C
694         C
695         C
696         C
697         C
698         C
699         C
700         C
701         C
702         C
703         C
704         C
705         C
706         C
707         C
708         C
709         C
710         C
711         C
712         C
713         C
714         C
715         C
716         C
717         C
718         C
719         C
720         C
721         C
722         C
723         C
724         C
725         C
726         C
727         C
728         C
729         C
730         C
731         C
732         C
733         C
734         C
735         C
736         C
737         C
738         C
739         C
740         C
741         C
742         C
743         C
744         C
745         C
746         C
747         C
748         C
749         C
750         C
751         C
752         C
753         C
754         C
755         C
756         C
757         C
758         C
759         C
760         C
761         C
762         C
763         C
764         C
765         C
766         C
767         C
768         C
769         C
770         C
771         C
772         C
773         C
774         C
775         C
776         C
777         C
778         C
779         C
780         C
781         C
782         C
783         C
784         C
785         C
786         C
787         C
788         C
789         C
790         C
791         C
792         C
793         C
794         C
795         C
796         C
797         C
798         C
799         C
800         C
801         C
802         C
803         C
804         C
805         C
806         C
807         C
808         C
809         C
810         C
811         C
812         C
813         C
814         C
815         C
816         C
817         C
818         C
819         C
820         C
821         C
822         C
823         C
824         C
825         C
826         C
827         C
828         C
829         C
830         C
831         C
832         C
833         C
834         C
835         C
836         C
837         C
838         C
839         C
840         C
841         C
842         C
843         C
844         C
845         C
846         C
847         C
848         C
849         C
850         C
851         C
852         C
853         C
854         C
855         C
856         C
857         C
858         C
859         C
860         C
861         C
862         C
863         C
864         C
865         C
866         C
867         C
868         C
869         C
870         C
871         C
872         C
873         C
874         C
875         C
876         C
877         C
878         C
879         C
880         C
881         C
882         C
883         C
884         C
885         C
886         C
887         C
888         C
889         C
890         C
891         C
892         C
893         C
894         C
895         C
896         C
897         C
898         C
899         C
900         C
901         C
902         C
903         C
904         C
905         C
906         C
907         C
908         C
909         C
910         C
911         C
912         C
913         C
914         C
915         C
916         C
917         C
918         C
919         C
920         C
921         C
922         C
923         C
924         C
925         C
926         C
927         C
928         C
929         C
930         C
931         C
932         C
933         C
934         C
935         C
936         C
937         C
938         C
939         C
940         C
941         C
942         C
943         C
944         C
945         C
946         C
947         C
948         C
949         C
950         C
951         C
952         C
953         C
954         C
955         C
956         C
957         C
958         C
959         C
960         C
961         C
962         C
963         C
964         C
965         C
966         C
967         C
968         C
969         C
970         C
971         C
972         C
973         C
974         C
975         C
976         C
977         C
978         C
979         C
980         C
981         C
982         C
983         C
984         C
985         C
986         C
987         C
988         C
989         C
990         C
991         C
992         C
993         C
994         C
995         C
996         C
997         C
998         C
999         C
1000        C

```

```

26
C
27
SUBROUTINE DGRST (FCN,FCNJ,Y,YMAX,ERROR,SAVE1,SAVE2,PW,EQUIL,
28
IPIV,N0,w_opt)
C
SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS
30
INTEGER IPIV(n),N0
31
real Y(N0,n*n),YMAX(n),ERROR(n),SAVE1(n),SAVE2(n),
32
PW(n),EQUIL(n)
33
real w_opt(20)
C
SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
34
INTEGER N,MF,KFLAG,JSTART,NQUSED,NSTEP,NFE,NJE,NSQ,
35
I,METH,MITER,NQ,L,IDOUB,MFOLD,NOLD,IRET,MEO,
36
MIO,IWEVAL,MAXDER,LMAX,IRED0,J,NSTEPJ,J1,J2,
37
M,IER,NEWQ,NPW,NERROR,NSAVE1,NSAVE2,NEQUIL,NY,
38
MITER1,IDUMMY(2)
39
real TQ(4)
40
real T,H,HMIN,HMAX,EPS,UROUND,HUSED,EL(13),OLDL0,
41
TOLD,RMAX,RC,CRATE,EPSOLD,HOLD,FN,EDN,E,EUP,

```

```

42          BND , RH , R1 , CON , R , HL0 , R0 , D , PHL0 , PR3 , D1 , ENQ3 , ENQ2 ,
43          PR2 , PR1 , ENQ1 , EPSJ , DUMMY
44  EXTERNAL      FCN , FCNJ
45  COMMON  /GEAR/      T , H , HMIN , HMAX , EPS , UROUND , EPSJ , HUSED ,
46          EL , OLDL0 , TOLD , RMAX , RC , CRATE , EPSOLD , HOLD , FN ,
47          EDN , E , EUP , BND , RH , R1 , R , HL0 , R0 , D , PHL0 , PR3 , D1 ,
48          ENQ3 , ENQ2 , PR2 , PR1 , ENQ1 , DUMMY , TQ ,
49          N , MF , KFLAG , JSTART , NSQ , NQUSED , NSTEP , NFE , NJE ,
50          NPW , NERROR , NSAVE1 , NSAVE2 , NEQUIL , NY ,
51          I , METH , MITER , NQ , L , IDOUB , MFOLD , NOLD , IRET , MEO ,
52          MIO , IWEVAL , MAXDER , LMAX , IREDO , J , NSTEPJ , J1 , J2 ,
53          M , NEWQ , IDUMMY
54
55          FIRST EXECUTABLE STATEMENT
56  KFLAG = 0
57  TOLD = T
58
59          THIS ROUTINE PERFORMS ONE STEP OF
60          THE INTEGRATION OF AN INITIAL
61          VALUE PROBLEM FOR A SYSTEM OF
62          ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATIONS.
63
64  IF (JSTART.GT.0) GO TO 50
65  IF (JSTART.NE.0) GO TO 10
66
67  CALL FCN (N,T,Y,SAVE1,w_opt)
68  DO 5 I=1,N
69
70  5 Y(I,2) = H*SAVE1(I)
71
72  METH = MF/10
73
74  MITER = MF-10*METH
75
76  NQ = 1
77
78  L = 2
79
80  IDOUB = 3

```

```

      RMAX = 1.E4
83      RC = 0.
84      CRATE = 1.
85      HOLD = H
86      MFOLD = MF
87      NSTEP = 0
88      NSTEPJ = 0
89      NFE = 1
90      NJE = 0
91      IRET = 3
92      GO TO 15
93
10  IF (MF.EQ.MFOLD) GO TO 25
111      MEO = METH
112      MIO = MITER
113      METH = MF/10
114      MITER = MF-10*METH
115      MFOLD = MF
116      IF (MITER.NE.MIO) IWEVAL = MITER
117      IF (METH.EQ.MEO) GO TO 25
118      IDOUB = L+1
119      IRET = 1
120
15  CALL DGRCS (METH,NQ,EL,TQ,MAXDER,w_opt)
121      LMAX = MAXDER+1
122      RC = RC*EL(1)/OLDL0
123      OLDL0 = EL(1)
124
20  FN = N
125      EDN = FN*(TQ(1)*EPS)**2
126      E = FN*(TQ(2)*EPS)**2
127      EUP = FN*(TQ(3)*EPS)**2
128

```

```

      BND = FN*(TQ(4)*EPS)**2
129     EPSOLD = EPS
130     NOLD = N
131     GO TO (30,35,50), IRET
132 25 IF ((EPS.EQ.EPSOLD).AND.(N.EQ.NOLD)) GO TO 30
133     IF (N.EQ.NOLD) IWEVAL = MITER
134     IRET = 1
135     GO TO 20
136 30 IF (H.EQ.HOLD) GO TO 50
137     RH = H/HOLD
138     H = HOLD
139     IREDO = 3
140     GO TO 40
141 35 RH = AMAX1(RH,HMIN/ABS(H))
142 40 RH = AMIN1(RH,HMAX/ABS(H),RMAX)
143     R1 = 1.
144     DO 45 J=2,L
145         R1 = R1*RH
146     DO 45 I=1,N
147 45 Y(I,J) = Y(I,J)*R1
148     H = H*RH
149     RC = RC*RH
150     IDOUB = L+1
151     IF (IREDO.EQ.0) GO TO 285
152 50 IF (ABS(RC-1.).GT.0.3) IWEVAL = MITER
166     IF (NSTEP.GE.NSTEPJ+20) IWEVAL = MITER
167     T = T+H
168     DO 55 J1=1,NQ
169     DO 55 J2=J1,NQ
170

```

```

      J = (NQ+J1)-J2
171      DO 55 I=1,N
172      55 Y(I,J) = Y(I,J)+Y(I,J+1)
173      60 DO 65 I=1,N
184      65 ERROR(I) = 0.
185      M = 0
186      CALL FCN (N,T,Y,SAVE2,w_opt)
      NFE = NFE+1
188      IF (IWEVAL.LE.0) GO TO 95
189      IWEVAL = 0
200      RC = 1.
201      NJE = NJE+1
202      NSTEPJ = NSTEP
203      GO TO (75,70,80), MITER
204      70 NFE = NFE+N
205      75 CON = -H*EL(1)
206      MITER1 = MITER
207      CALL DGRPS (FCN,FCNJ,Y,N0,CON,MITER1,YMAX,SAVE1,SAVE2,PW,EQUIL,
208      1 IPIV,IER,w_opt)
      IF (IER.NE.0) GO TO 155
210      GO TO 125
211      80 R = EL(1)*.1
212      DO 85 I=1,N
213      85 PW(I) = Y(I,1)+R*(H*SAVE2(I)-Y(I,2))
214      CALL FCN (N,T,PW,SAVE1,w_opt)
      NFE = NFE+1
216      HL0 = H*EL(1)
217      DO 90 I=1,N
218      R0 = H*SAVE2(I)-Y(I,2)
219      PW(I) = 1.
220      D = .1*R0-H*(SAVE1(I)-SAVE2(I))

```

```

221      SAVE1(I) = 0.
222
223      IF (ABS(R0).LT.UROUND*YMAX(I)) GO TO 90
224
225      IF (ABS(D).EQ.0.) GO TO 155
226
227      PW(I) = .1*R0/D
228      SAVE1(I) = PW(I)*R0
229
230 90 CONTINUE
231
232      GO TO 135
233
234 95 IF (MITER.NE.0) GO TO (125,125,105), MITER
235
236 C
237 C
238 C
239 C
240 C
241 C
242 C
243 C
244 C
245 C
246 C
247 C
248 C
249 C
250 C
251 C
252 C
253 C
254 C
255 C
256 C
257 C
258 C
259 C
260 C
261 C
262 C
263 C
264 C
265 C
266 C
267 C
268 C
269 C
270 C
271 C
272 C
273 C
274 C
275 C
276 C
277 C
278 C
279 C
280 C
281 C
282 C
283 C
284 C
285 C
286 C
287 C
288 C
289 C
290 C
291 C
292 C
293 C
294 C
295 C
296 C
297 C
298 C
299 C
300 C
301 C
302 C
303 C
304 C
305 C
306 C
307 C
308 C
309 C
310 C
311 C
312 C
313 C
314 C
315 C
316 C
317 C
318 C
319 C
320 C
321 C
322 C
323 C
324 C
325 C
326 C
327 C
328 C
329 C
330 C
331 C
332 C
333 C
334 C
335 C
336 C
337 C
338 C
339 C
340 C
341 C
342 C
343 C
344 C
345 C
346 C
347 C
348 C
349 C
350 C
351 C
352 C
353 C
354 C
355 C
356 C
357 C
358 C
359 C
360 C
361 C
362 C
363 C
364 C
365 C
366 C
367 C
368 C
369 C
370 C
371 C
372 C
373 C
374 C
375 C
376 C
377 C
378 C
379 C
380 C
381 C
382 C
383 C
384 C
385 C
386 C
387 C
388 C
389 C
390 C
391 C
392 C
393 C
394 C
395 C
396 C
397 C
398 C
399 C
400 C
401 C
402 C
403 C
404 C
405 C
406 C
407 C
408 C
409 C
410 C
411 C
412 C
413 C
414 C
415 C
416 C
417 C
418 C
419 C
420 C
421 C
422 C
423 C
424 C
425 C
426 C
427 C
428 C
429 C
430 C
431 C
432 C
433 C
434 C
435 C
436 C
437 C
438 C
439 C
440 C
441 C
442 C
443 C
444 C
445 C
446 C
447 C
448 C
449 C
450 C
451 C
452 C
453 C
454 C
455 C
456 C
457 C
458 C
459 C
460 C
461 C
462 C
463 C
464 C
465 C
466 C
467 C
468 C
469 C
470 C
471 C
472 C
473 C
474 C
475 C
476 C
477 C
478 C
479 C
480 C
481 C
482 C
483 C
484 C
485 C
486 C
487 C
488 C
489 C
490 C
491 C
492 C
493 C
494 C
495 C
496 C
497 C
498 C
499 C
500 C
501 C
502 C
503 C
504 C
505 C
506 C
507 C
508 C
509 C
510 C
511 C
512 C
513 C
514 C
515 C
516 C
517 C
518 C
519 C
520 C
521 C
522 C
523 C
524 C
525 C
526 C
527 C
528 C
529 C
530 C
531 C
532 C
533 C
534 C
535 C
536 C
537 C
538 C
539 C
540 C
541 C
542 C
543 C
544 C
545 C
546 C
547 C
548 C
549 C
550 C
551 C
552 C
553 C
554 C
555 C
556 C
557 C
558 C
559 C
560 C
561 C
562 C
563 C
564 C
565 C
566 C
567 C
568 C
569 C
570 C
571 C
572 C
573 C
574 C
575 C
576 C
577 C
578 C
579 C
580 C
581 C
582 C
583 C
584 C
585 C
586 C
587 C
588 C
589 C
590 C
591 C
592 C
593 C
594 C
595 C
596 C
597 C
598 C
599 C
600 C
601 C
602 C
603 C
604 C
605 C
606 C
607 C
608 C
609 C
610 C
611 C
612 C
613 C
614 C
615 C
616 C
617 C
618 C
619 C
620 C
621 C
622 C
623 C
624 C
625 C
626 C
627 C
628 C
629 C
630 C
631 C
632 C
633 C
634 C
635 C
636 C
637 C
638 C
639 C
640 C
641 C
642 C
643 C
644 C
645 C
646 C
647 C
648 C
649 C
650 C
651 C
652 C
653 C
654 C
655 C
656 C
657 C
658 C
659 C
660 C
661 C
662 C
663 C
664 C
665 C
666 C
667 C
668 C
669 C
670 C
671 C
672 C
673 C
674 C
675 C
676 C
677 C
678 C
679 C
680 C
681 C
682 C
683 C
684 C
685 C
686 C
687 C
688 C
689 C
690 C
691 C
692 C
693 C
694 C
695 C
696 C
697 C
698 C
699 C
700 C
701 C
702 C
703 C
704 C
705 C
706 C
707 C
708 C
709 C
710 C
711 C
712 C
713 C
714 C
715 C
716 C
717 C
718 C
719 C
720 C
721 C
722 C
723 C
724 C
725 C
726 C
727 C
728 C
729 C
730 C
731 C
732 C
733 C
734 C
735 C
736 C
737 C
738 C
739 C
740 C
741 C
742 C
743 C
744 C
745 C
746 C
747 C
748 C
749 C
750 C
751 C
752 C
753 C
754 C
755 C
756 C
757 C
758 C
759 C
760 C
761 C
762 C
763 C
764 C
765 C
766 C
767 C
768 C
769 C
770 C
771 C
772 C
773 C
774 C
775 C
776 C
777 C
778 C
779 C
780 C
781 C
782 C
783 C
784 C
785 C
786 C
787 C
788 C
789 C
790 C
791 C
792 C
793 C
794 C
795 C
796 C
797 C
798 C
799 C
800 C
801 C
802 C
803 C
804 C
805 C
806 C
807 C
808 C
809 C
810 C
811 C
812 C
813 C
814 C
815 C
816 C
817 C
818 C
819 C
820 C
821 C
822 C
823 C
824 C
825 C
826 C
827 C
828 C
829 C
830 C
831 C
832 C
833 C
834 C
835 C
836 C
837 C
838 C
839 C
840 C
841 C
842 C
843 C
844 C
845 C
846 C
847 C
848 C
849 C
850 C
851 C
852 C
853 C
854 C
855 C
856 C
857 C
858 C
859 C
860 C
861 C
862 C
863 C
864 C
865 C
866 C
867 C
868 C
869 C
870 C
871 C
872 C
873 C
874 C
875 C
876 C
877 C
878 C
879 C
880 C
881 C
882 C
883 C
884 C
885 C
886 C
887 C
888 C
889 C
890 C
891 C
892 C
893 C
894 C
895 C
896 C
897 C
898 C
899 C
900 C
901 C
902 C
903 C
904 C
905 C
906 C
907 C
908 C
909 C
910 C
911 C
912 C
913 C
914 C
915 C
916 C
917 C
918 C
919 C
920 C
921 C
922 C
923 C
924 C
925 C
926 C
927 C
928 C
929 C
930 C
931 C
932 C
933 C
934 C
935 C
936 C
937 C
938 C
939 C
940 C
941 C
942 C
943 C
944 C
945 C
946 C
947 C
948 C
949 C
950 C
951 C
952 C
953 C
954 C
955 C
956 C
957 C
958 C
959 C
960 C
961 C
962 C
963 C
964 C
965 C
966 C
967 C
968 C
969 C
970 C
971 C
972 C
973 C
974 C
975 C
976 C
977 C
978 C
979 C
980 C
981 C
982 C
983 C
984 C
985 C
986 C
987 C
988 C
989 C
990 C
991 C
992 C
993 C
994 C
995 C
996 C
997 C
998 C
999 C
1000 C

```

IN THE CASE OF FUNCTIONAL ITERATION,
UPDATE Y DIRECTLY FROM THE RESULT
OF THE LAST FCN CALL.

```

221      D = 0.
222
223      DO 100 I=1,N
224
225          R = H*SAVE2(I)-Y(I,2)
226
227          D = D+((R-ERROR(I))/YMAX(I))**2
228
229          SAVE1(I) = Y(I,1)+EL(1)*R
230
231 100 ERROR(I) = R
232
233      GO TO 145
234
235 105 PHL0 = HL0
236
237      HL0 = H*EL(1)
238
239      IF (HL0.EQ.PHL0) GO TO 115
240
241      R = HL0/PHL0
242
243      DO 110 I=1,N
244
245          if (pw(i).eq.0.0) then
246              pw(i)=1.0
247          end if
248          D = 1.-R*(1.-1./PW(I))
249
250      IF (ABS(D).EQ.0.) GO TO 165
251
252 110 PW(I) = 1./D
253 115 DO 120 I=1,N
254
255

```



```

120 SAVE1(I) = PW(I)*(H*SAVE2(I)-(Y(I,2)+ERROR(I)))
    GO TO 135
259
125 DO 130 I=1,N
260
130 SAVE1(I) = H*SAVE2(I)-(Y(I,2)+ERROR(I))
261
    CALL LUELMF (PW,SAVE1,IPIV,N,N0,SAVE1,w_opt)
135 D = 0.
    DO 140 I=1,N
264
    ERROR(I) = ERROR(I)+SAVE1(I)
265
    D = D+(SAVE1(I)/YMAX(I))**2
266
140 SAVE1(I) = Y(I,1)+EL(1)*ERROR(I)
267
C                                     TEST FOR CONVERGENCE. IF M.GT.0, THE
268
C                                     SQUARE OF THE CONVERGENCE RATE
269
C                                     CONSTANT IS ESTIMATED AS CRATE,
270
C                                     AND THIS IS USED IN THE TEST.
271
145 IF (M.NE.0) CRATE = AMAX1(.9*CRATE,D/D1)
272
    IF ((D*AMIN1(1.,2.*CRATE)).LE.BND) GO TO 170
273
    D1 = D
274
    M = M+1
275
    IF (M.EQ.3) GO TO 150
276
    CALL FCN (N,T,SAVE1,SAVE2,w_opt)
    GO TO 95
278
150 NFE = NFE+2
288
    IF (IWEVAL.EQ.-1) GO TO 165
289
155 T = TOLD
290
    RMAX = 2.
291
    DO 160 J1=1,NQ
292
    DO 160 J2=J1,NQ
293
        J = (NQ+J1)-J2
294
    DO 160 I=1,N
295
160 Y(I,J) = Y(I,J)-Y(I,J+1)
296
    IF (ABS(H).LE.HMIN*1.00001) GO TO 280
297

```

```

      RH = .25
298      IREDO = 1
299      GO TO 35
300      165 IWEVAL = MITER
301      GO TO 60
302      170 IF (MITER.NE.0) IWEVAL = -1
310      NFE = NFE+M
311      D = 0.
312      DO 175 I=1,N
313      175 D = D+(ERROR(I)/YMAX(I))**2
314      IF (D.GT.E) GO TO 190
315      KFLAG = 0
330      IREDO = 0
331      NSTEP = NSTEP+1
332      HUSED = H
333      NQUSED = NQ
334      DO 180 J=1,L
335      DO 180 I=1,N
336      180 Y(I,J) = Y(I,J)+EL(J)*ERROR(I)
337      IF (IDOUB.EQ.1) GO TO 200
338      IDOUB = IDOUB-1
339      IF (IDOUB.GT.1) GO TO 290
340      IF (L.EQ.LMAX) GO TO 290
341      DO 185 I=1,N
342      185 Y(I,LMAX) = ERROR(I)
343      GO TO 290
344      190 KFLAG = KFLAG-1
352      T = TOLD
353      DO 195 J1=1,NQ
354

```

```

DO 195 J2=J1,NQ
355      J = (NQ+J1)-J2
356      DO 195 I=1,N
357 195 Y(I,J) = Y(I,J)-Y(I,J+1)
358      RMAX = 2.
359      IF (ABS(H).LE.HMIN*1.00001) GO TO 270
360      IF (KFLAG.LE.-3) GO TO 260
361      IREDO = 2
362      PR3 = 1.E+20
363      GO TO 210
364 200 PR3 = 1.E+20
377      IF (L.EQ.LMAX) GO TO 210
378      D1 = 0.
379      DO 205 I=1,N
380 205 D1 = D1+((ERROR(I)-Y(I,LMAX))/YMAX(I))**2
381      ENQ3 = .5/(L+1)
382      PR3 = ((D1/EUP)**ENQ3)*1.4+1.4E-6
383 210 ENQ2 = .5/L
384      PR2 = ((D/E)**ENQ2)*1.2+1.2E-6
385      PR1 = 1.E+20
386      IF (NQ.EQ.1) GO TO 220
387      D = 0.
388      DO 215 I=1,N
389 215 D = D+(Y(I,L)/YMAX(I))**2
390      ENQ1 = .5/NQ
391      PR1 = ((D/EDN)**ENQ1)*1.3+1.3E-6
392 220 IF (PR2.LE.PR3) GO TO 225
393      IF (PR3.LT.PR1) GO TO 235
394      GO TO 230
395

```

```

225 IF (PR2.GT.PR1) GO TO 230
396
NEWQ = NQ
397
RH = 1./PR2
398
GO TO 250
399
230 NEWQ = NQ-1
400
RH = 1./PR1
401
IF (KFLAG.NE.0.AND.RH.GT.1.) RH = 1.
402
GO TO 250
403
235 NEWQ = L
404
RH = 1./PR3
405
IF (RH.LT.1.1) GO TO 245
406
DO 240 I=1,N
407
240 Y(I,NEWQ+1) = ERROR(I)*EL(L)/L
408
GO TO 255
409
245 IDOUB = 10
410
GO TO 290
411
250 IF ((KFLAG.EQ.0).AND.(RH.LT.1.1)) GO TO 245
412
IF (NEWQ.EQ.NQ) GO TO 35
420
255 NQ = NEWQ
421
L = NQ+1
422
IRET = 2
423
GO TO 15
424
260 IF (KFLAG.EQ.-7) GO TO 275
437
RH = .1
438
RH = AMAX1(HMIN/ABS(H),RH)
439
H = H*RH
440
CALL FCN (N,T,Y,SAVE1,w_opt)
NFE = NFE+1
442
DO 265 I=1,N
443
265 Y(I,2) = H*SAVE1(I)

```

```

444     IWEVAL = MITER
445
446     IDOUB = 10
447
448     IF (NQ.EQ.1) GO TO 50
449
450     NQ = 1
451
452     L = 2
453
454     IRET = 3
455
456     GO TO 15
457
458     270 KFLAG = -1
459
460     GO TO 290
461
462     275 KFLAG = -2
463
464     GO TO 290
465
466     280 KFLAG = -3
467
468     GO TO 290
469
470     285 RMAX = 10.
471
472     290 HOLD = H
473
474     JSTART = NQ
475
476     RETURN
477
478     END
479
480 C
481 87
482 SUBROUTINE LUDATF (A,LU,N,IA,IDGT,D1,D2,IPVT,EQUIL,WA,IER,w_opt)
483
484 C
485 89
486 DIMENSION          A(IA,1),LU(IA,1),IPVT(1),EQUIL(1)
487
488 real                LU
489 real                w_opt(20)
490
491 DATA               ZERO,ONE,FOUR,SIXTN,SIXTH/0.0,1.,4.,16.,.0625/
492
493 C                                FIRST EXECUTABLE STATEMENT
494
495 C                                INITIALIZATION
496
497 IER = 0
498
499 RN = N
500
501

```

```

WREL = ZERO
97  D1 = ONE
98  D2 = ZERO
99  BIGA = ZERO
100 DO 10 I=1,N
101     BIG = ZERO
102     DO 5 J=1,N
103         P = A(I,J)
104         LU(I,J) = P
105         P = ABS(P)
106         IF (P .GT. BIG) BIG = P
107     5  CONTINUE
108     IF (BIG .GT. BIGA) BIGA = BIG
109     IF (BIG .EQ. ZERO) GO TO 110
110     EQUIL(I) = ONE/BIG
111 10 CONTINUE
112 DO 105 J=1,N
113     JM1 = J-1
114     IF (JM1 .LT. 1) GO TO 40
115     C                                     COMPUTE U(I,J), I=1,...,J-1
116     DO 35 I=1,JM1
117         SUM = LU(I,J)
118         IM1 = I-1
119         IF (IDGT .EQ. 0) GO TO 25
120     C                                     WITH ACCURACY TEST
121     AI = ABS(SUM)
122     WI = ZERO
123     IF (IM1 .LT. 1) GO TO 20
124     DO 15 K=1,IM1
125

```

```

      T = LU(I,K)*LU(K,J)
126
      SUM = SUM-T
127
      WI = WI+ABS(T)
128
15  CONTINUE
129
      LU(I,J) = SUM
130
20  WI = WI+ABS(SUM)
131
      IF (AI .EQ. ZERO) AI = BIGA
132
      TEST = WI/AI
133
      IF (TEST .GT. WREL) WREL = TEST
134
      GO TO 35
135
C                                     WITHOUT ACCURACY
136
25  IF (IM1 .LT. 1) GO TO 35
137
      DO 30 K=1,IM1
138
          SUM = SUM-LU(I,K)*LU(K,J)
139
30  CONTINUE
140
      LU(I,J) = SUM
141
35  CONTINUE
142
40  P = ZERO
143
C                                     COMPUTE U(J,J) AND L(I,J), I=J+1,...,
144
      DO 70 I=J,N
145
          SUM = LU(I,J)
146
          IF (IDGT .EQ. 0) GO TO 55
147
C                                     WITH ACCURACY TEST
148
          AI = ABS(SUM)
149
          WI = ZERO
150
          IF (JM1 .LT. 1) GO TO 50
151
          DO 45 K=1,JM1
152
              T = LU(I,K)*LU(K,J)
153
              SUM = SUM-T
154

```

```

        WI = WI+ABS(T)
155
45    CONTINUE
156
        LU(I,J) = SUM
157
50    WI = WI+ABS(SUM)
158
        IF (AI .EQ. ZERO) AI = BIGA
159
        TEST = WI/AI
160
        IF (TEST .GT. WREL) WREL = TEST
161
        GO TO 65
162
C                                     WITHOUT ACCURACY TEST
163
55    IF (JM1 .LT. 1) GO TO 65
164
        DO 60 K=1,JM1
165
            SUM = SUM-LU(I,K)*LU(K,J)
166
60    CONTINUE
167
        LU(I,J) = SUM
168
65    Q = EQUIL(I)*ABS(SUM)
169
        IF (P .GE. Q) GO TO 70
170
        P = Q
171
        IMAX = I
172
70    CONTINUE
173
C                                     TEST FOR ALGORITHMIC SINGULARITY
174
        IF (RN+P .EQ. RN) GO TO 110
175
        IF (J .EQ. IMAX) GO TO 80
176
C                                     INTERCHANGE ROWS J AND IMAX
177
        D1 = -D1
178
        DO 75 K=1,N
179
            P = LU(IMAX,K)
180
            LU(IMAX,K) = LU(J,K)
181
            LU(J,K) = P
182
75    CONTINUE
183

```



```

      EQUIL(IMAX) = EQUIL(J)
184
      80  IPVT(J) = IMAX
185
      D1 = D1*LU(J,J)
186
      85  IF (ABS(D1) .LE. ONE) GO TO 90
187
      D1 = D1*SIXTH
188
      D2 = D2+FOUR
189
      GO TO 85
190
      90  IF (ABS(D1) .GE. SIXTH) GO TO 95
191
      D1 = D1*SIXTN
192
      D2 = D2-FOUR
193
      GO TO 90
194
      95  CONTINUE
195
      JP1 = J+1
196
      IF (JP1 .GT. N) GO TO 105
197
      C                               DIVIDE BY PIVOT ELEMENT U(J,J)
198
      P = LU(J,J)
199
      DO 100 I=JP1,N
200
          LU(I,J) = LU(I,J)/P
201
      100  CONTINUE
202
      105 CONTINUE
203
      C                               PERFORM ACCURACY TEST
204
      IF (IDGT .EQ. 0) GO TO 9005
205
      P = 3*N+3
206
      WA = P*WREL
207
      IF ((WA+10.0**(-IDGT)) .NE. WA) GO TO 9005
208
      IER = 34
209
      GO TO 9000
210
      C                               ALGORITHMIC SINGULARITY
211
      110 IER = 129
212

```

```

213      D1 = ZERO
214      D2 = ZERO
215      9000 CONTINUE
216      C
217      PRINT ERROR
218      CALL UERTST( IER, 6HLUDATF )
219      9005 RETURN
220      END
221      C
222      47
223      SUBROUTINE LUELMF ( A, B, IPVT, N, IA, X, w_opt )
224      C
225      49
226      real                                w_opt( 20 )
227      DIMENSION A( IA, 1 ), B( n ), IPVT( n ), X( n )
228      C
229      FIRST EXECUTABLE STATEMENT
230      C
231      SOLVE LY = B FOR Y
232      52
233      DO 5 I=1, N
234      53      5 X( I ) = B( I )
235      54
236      IW = 0
237      55
238      DO 20 I=1, N
239      56
240      IP = IPVT( I )
241      57
242      SUM = X( IP )
243      58
244      X( IP ) = X( I )
245      59
246      IF ( IW .EQ. 0 ) GO TO 15
247      60
248      IM1 = I-1
249      61
250      DO 10 J=IW, IM1
251      62
252      SUM = SUM-A( I, J ) * X( J )
253      63
254      10 CONTINUE
255      64
256      GO TO 20
257      65
258      15 IF ( SUM .NE. 0. ) IW = I
259      66
260      20 X( I ) = SUM
261      67
262      C
263      SOLVE UX = Y FOR X

```

```

68      DO 30 IB=1,N
69          I = N+1-IB
70          IP1 = I+1
71          SUM = X(I)
72          IF (IP1 .GT. N) GO TO 30
73          DO 25 J=IP1,N
74              SUM = SUM-A(I,J)*X(J)
75      25  CONTINUE
76      30  X(I) = SUM/A(I,I)
77      RETURN
78      END
79
C
49      SUBROUTINE UERTST ( IER,NAME )
50
C                                  SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS
51      INTEGER                    IER,NAME
52
C                                  SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
53      INTEGER                    NAMSET,NAMEQ
54
C      DATA                      NAMSET/6HUSERSET      /
55      DATA                      NAMEQ/6H              /
56
C      data namset/1/,nameq/1/
C                                  FIRST EXECUTABLE STATEMENT
57
C      DATA                      LEVEL/4/,IEQDF/0/,IEQ/1H=/
58
59      IF ( IER.GT.999 ) GO TO 25
60      IF ( IER.LT.-32 ) GO TO 55
61      IF ( IER.LE.128 ) GO TO 5
62      IF ( LEVEL.LT.1 ) GO TO 30
63
C                                  PRINT TERMINAL MESSAGE
64
65      IF ( IEQDF.EQ.1 ) WRITE(*,35) IER,NAMEQ,IEQ,NAME
66      IF ( IEQDF.EQ.0 ) WRITE(*,35) IER,NAME

```

```

        GO TO 30
67
5 IF (IER.LE.64) GO TO 10
68
    IF (LEVEL.LT.2) GO TO 30
69
C                                     PRINT WARNING WITH FIX MESSAGE
70
    IF (IEQDF.EQ.1) WRITE(*,40) IER,NAMEQ,IEQ,NAME
72
    IF (IEQDF.EQ.0) WRITE(*,40) IER,NAME
73
    GO TO 30
74
10 IF (IER.LE.32) GO TO 15
75
C                                     PRINT WARNING MESSAGE
76
    IF (LEVEL.LT.3) GO TO 30
77
    IF (IEQDF.EQ.1) WRITE(*,45) IER,NAMEQ,IEQ,NAME
79
    IF (IEQDF.EQ.0) WRITE(*,45) IER,NAME
80
    GO TO 30
81
15 CONTINUE
82
C                                     CHECK FOR UERSET CALL
83
    IF (NAME.NE.NAMSET) GO TO 25
84
    LEVOLD = LEVEL
85
    LEVEL = IER
86
    IER = LEVOLD
87
    IF (LEVEL.LT.0) LEVEL = 4
88
    IF (LEVEL.GT.4) LEVEL = 4
89
    GO TO 30
90
25 CONTINUE
91
    IF (LEVEL.LT.4) GO TO 30
92
C                                     PRINT NON-DEFINED MESSAGE
93
    IF (IEQDF.EQ.1) WRITE(*,50) IER,NAMEQ,IEQ,NAME
95
    IF (IEQDF.EQ.0) WRITE(*,50) IER,NAME
96
30 IEQDF = 0
97
    RETURN
98

```

```

35 FORMAT(19H *** TERMINAL ERROR,10X,7H( IER = ,I3,
99
1      20H) FROM IMSL ROUTINE ,A6,A1,A6)
100
40 FORMAT(36H *** WARNING WITH FIX ERROR ( IER = ,I3,
101
1      20H) FROM IMSL ROUTINE ,A6,A1,A6)
102

45 FORMAT(18H *** WARNING ERROR,11X,7H( IER = ,I3,
103
1      20H) FROM IMSL ROUTINE ,A6,A1,A6)
104
50 FORMAT(20H *** UNDEFINED ERROR,9X,7H( IER = ,I5,
105
1      20H) FROM IMSL ROUTINE ,A6,A1,A6)
106
C          SAVE P FOR P = R CASE
107
C          P IS THE PAGE NAME
108
C          R IS THE ROUTINE NAME
109
55 IEQDF = 1
110
NAMEQ = NAME
111
65 RETURN
112
END

```

ANNEXE 7 :

Résumé de la présentation donnée à la première conférence sur la boucle chimique, *Lyon, France, Mars 2011*

Kinetic mechanism derived through dosing reactants over NiO, Ni and Ni-C

François-Xavier Chiron^{1*}, Gregory S. Patience¹, Sébastien Riffart²

1 Dept. Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Canada, H3C 3A7,

e-mail : francois-xavier.chiron@polymtl.ca, e-mail : gregory-s.patience@polymtl.ca

2 Total - Gaz & Énergies Nouvelles, place Jean Millier, 92078 Paris la Défense, France, e-mail : sebastien.riffart@total.fr

** Corresponding author*

Abstract

Both reduced Ni and NiO were exposed to different feed components to examine reaction pathways independently. Experimental results obtained in a micro fixed bed reactor at temperatures above 700°C showed high reactivity of Ni-metal toward CH₄ to produce H₂. Feeding CO over oxidized catalyst yields CO₂ at a moderate rate. Moreover, experimental results showed that H₂ reacts with NiO to produce H₂O at a high rate. Coke deposited onto the catalyst by methane cracking reacts readily with water vapor. A kinetic mechanism was proposed according to experimental results. A model based on the mechanism characterizes the experimental data for NiO reduction with C H₄ very well.

ANNEXE 8 : Résumé de la présentation donnée au 21^{ème} symposium canadien de la catalyse, *Banff*, Alberta, Canada, 9-12 Mai 2010

Steam carbon gasification of a Ni-based oxygen carrier

François-Xavier Chiron^{1*} and Gregory S. Patience¹

¹*Dept. Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Canada, H3C 3A7*

**francois-xavier.chiron@polymtl.ca*

Introduction

Chemical Looping Combustion (CLC) was proposed as a new process for improving electrical power plants efficiency in the early 1980's [176]. Due to international opinion towards CO₂ emissions, this process has received significant attention in the last decade. NiO is often cited as the best oxygen carrier for both CLC and Chemical Looping Reforming (CLR) [64, 67, 129]. NiO has been identified as one of the prime candidates for commercialization due to many of its unique combination of properties: high oxygen capacity, rapid methane oxidation rates, even higher re-oxidation rates of the Ni-metal, reasonable costs, low tendency to agglomerate. Moreover, Ni based catalysts are well known and used in a number of similar processes (steam methane reforming / methane cracking). However, like many metal based catalysts in the oil/gas industry, coking is a recurrent issue [137]. Coke does not block nor plug the pores of a catalyst, but covers the active sites limiting the global production rate. Water is often used to moderate the acidity of the catalyst, which also inhibits carbon deposition. Nevertheless, in most cases, it is not entirely eliminated. In the work, we aim to remove deposited carbon of a NiO/NiAl₂O₄ O-carrier, by Steam Carbon Gasification (SCG).

Materials and Methods

Experiments were conducted in a micro fluidized bed reactor with an online mass spectrometer. The quartz reactor had an inner diameter of 7 mm and about 1g of NiO/NiAl₂O₄ powder was placed in the middle of the reactor on top of a glass wool plug held fixed in the reactor. The temperature was measured 0.8 mm above the glass wool plug i.e. in the center of the bed of particles. The reactor was heated to reaction temperature under argon. The experiments were carried out at 800°C with a gas flow of 25 ml/min (normalized at 1 atm / 25°C). The fuel used for reduction was either 10% or 25% vol methane in argon or H₂ (100%). The re-oxidation was carried out in 21.1% vol oxygen in argon. In this paper, both reduction and oxidation refer to the change of the oxidation state of the NiO powder. Between each oxidation and reduction, pure argon was sent to the reactor to purge the reactants.

Results and Discussion

Carbon is massively deposited onto the catalyst. During the re-oxidation with synthetic air, oxygen breakthrough is evident only after about 5 minutes and during this time CO is the only component detected. CO₂ is detected as the CO concentration drops toward zero and reaches a maximum just as the oxygen concentration rises. Figure A-14 plots the outlet gas composition versus time when water was fed to react with deposited coke. Ni-C species were obtained by exposing NiO to methane (10%) for an extended period of time. It resulted in a very steady production of CO and H₂ in equal molar ratio at about 3% meaning that water conversion nears 100%. After about 150 min, water breakthroughs indicating the end of SCG.

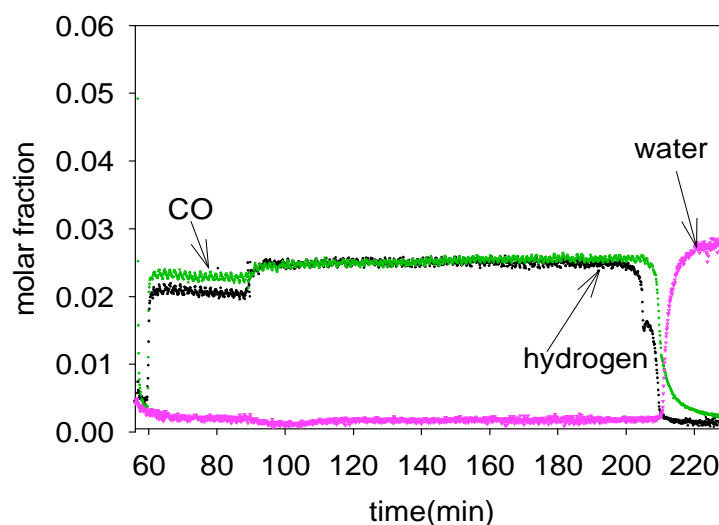


Figure A-14: SGC of coked carrier with water 3% at 800°C

Carrying out SCG before re-oxidation with air, avoid CO/CO₂ formation, and thus no carbon oxides would be emitted in the air reactor (of a commercial process).

Significance

This experimental work has important implications for the CLC process which is said to be one of the most promising technologies for energy production with CO₂ capture. Regarding CLR, SCG is also a significant improvement since it contributes to improve both CO and H₂ production.

References

1. J. Richter Horst and F. Knoche Karl, *Efficiency and Costing*. WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1983.
2. L. F. de Diego, M. Ortiz, F. García-Labiano, J. Adáñez, A. Abad, and P. Gayán, "Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers," *Journal of Power Sources*, vol. 192, pp. 27-34, 2009.
3. P. Kolbitsch, J. BolhaËr-Nordenkamp, T. ProËl, and H. Hofbauer, "Comparison of Two Ni-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Natural Gas in 140 kW

Continuous Looping Operation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, pp. 5542-5547, 2009.

4. T. Mattisson, M. Johansson, and A. Lyngfelt, "The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion," *Fuel*, vol. 85, pp. 736-747, 2006.

5. J. M. Ginsburg, J. Pina, T. El Solh, and H. I. de Lasa, "Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 4846-4854, 2005.

ANNEXE 9 : Résumé de la présentation donnée au *Natural Gas Conversion Symposium 9 (NGCS 9)*, Lyon, France, 30 Mai- 3 Juin 2010

Hydrogen production by chemical looping reforming of methane using NiO/NiAl₂O₄ as oxygen carrier

F-X. Chiron¹, G. Patience¹, S. Riffart²

¹ *Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079 Succ. C.V. Montréal, H3C 3A7, Québec, Canada. francois-xavier.chiron@polymtl.ca*

² *TOTAL S.A., Gaz & Énergies nouvelles, place Jean Millier, Paris La Défense, 92078 Cedex, France*

1. Introduction

Worldwide hydrogen is considered as a possible future eco-friendly replacement for fuels in a wide range of applications [9]. Nowadays, 90% of the worldwide produced hydrogen comes from fossil fuels, the most common process being Steam Methane Reforming (SMR), which produces 13.7 kg of CO₂ equivalent per kg of hydrogen [126]. Most of these greenhouse gases are vented to atmosphere making this processes an environmental pariah. In this paper, we examine methane reforming using Circulating Fluidized Bed technology (CFB) that has been applied to Chemical Looping Combustion (CLC) with NiO as an oxygen carrier.

Chemical Looping Reforming (CLR) utilizes similar principles as CLC [64, 66]. The objective of CLR is hydrogen while it is energy for CLC. The governing reactions are:



The mechanism remains to be well documented but some consider that reaction (1) is the primary pathway [66] but both reactions (2) and (3) are possible. Although the net energy balance is positive, the surplus may be insufficient to produce large enough quantities of hydrogen and power economically. A critical aspect is to supply enough heat during the re-oxidation cycle to drive the reforming reaction on the fuel side.

2. Experimental

The experiments were conducted in a fixed bed micro-reactor with an online quadrupole mass spectrometer (Hiden Analytical). The quartz reactor had an inner diameter of 4 mm and a 200 mg sample of NiO/NiAl₂O₄ powder was placed on top of a glass wool plug placed in the middle of the reactor. The carrier was exposed to oxidation-reduction cycles with duration of 10 minutes for each cycle. A typical experiment was carried out for 15 cycles. The fuel used for reduction was 10% vol methane (+ a variable % of water) in argon and the re oxidation was carried out in 21.1 vol% oxygen in argon. In this paper, both reduction and oxidation refer to the change of the oxidation state of the NiO powder.

3. Results

Figures A-15 and A-16 show the outlet gas composition (mol %) versus time during the third redox cycle. In Fig.1, after an initial short induction period, methane conversion drops from about 50% to 100% while the exit water volume fraction approaches the theoretical limit of 20% and then drop to zero after 1.5 min. The CO₂ concentration rises immediately and then decreases steadily until it reaches zero after 1 min. Hydrogen concentration rises as the water concentration drops to a steady value as the methane concentration rises

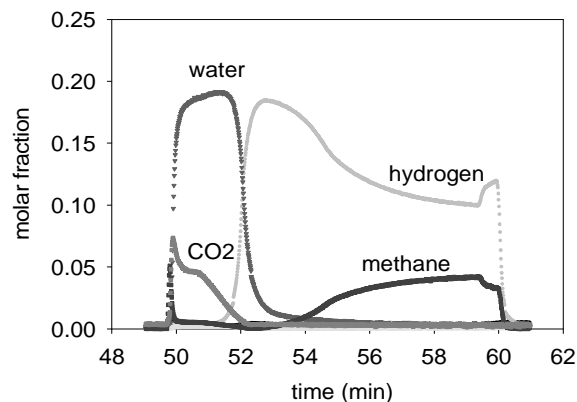


Figure A-15: reduction at 800°C with 40 ml/min CH₄

Other experiments carried out with water together with methane resulted in a constant production of hydrogen after a period of total oxidation. Both low CO level and high CH₄ conversion resulted in a pure hydrogen production (about 80% vol).

4. Discussion

Interesting results were obtained regarding the control of hydrogen production. Based on experimental data, it is clear that carbon stays in the reactor as little amounts of carbon oxides come out. Fresh oxygen carrier is green in colour, but was found to be black after each experiment. Adding water was found by Rydén et al. [68] to prevent coke formation. Our experimental results did not show a reduction in coke formation. However, SMR resulted in a very steady hydrogen production. When oxidizing back with oxygen 21% in argon, oxygen breakthrough is evident only after about 5 minutes and during this time CO is the only component detected. CO₂ is detected as the CO concentration drops toward zero and reaches a maximum just as the oxygen concentration rises. This indicates that oxygen is massively consumed to both, reconstruct the carrier and burn off the coke. No deactivation occurred during an extensive period of time when water was fed in together with methane. A heat balance on a circulating fluidized beds process was carried out. Since the oxidation reaction is highly exothermic, heat generated should be sufficient to allow reduction reactions to occur. Based on these considerations, a basic model was built to know how much oxygen carrier is needed to oxidize at a certain temperature a fuel composed of variable percentage of H₂O and CH₄ while maximizing the production of H₂.

5. Conclusion

The Ni based carrier tested gave high conversion of methane. Water improves hydrogen production making it steady and purer. Coke is massively deposited onto the carrier but does not limit the reactions and is easily burnt off with oxygen. Process conditions to improve hydrogen production while limiting CO₂ emissions have been outlined.